

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**UNIONES HETEROGÉNEAS ACEROS
ESPECIALES-CERMET OBTENIDAS MEDIANTE
PROCESOS DE DIFUSIÓN (DIFFUSION BONDING
Y DIFFUSION BRAZING).**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laura Matesanz Benito

Bajo la dirección de los doctores

María Isabel Barrena Pérez

José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-694-2055-3

© Laura Matesanz Benito, 2010



LAURA MATESANZ BENITO
MADRID 2010

TESIS DOCTORAL

**UNIONES HETEROGÉNEAS
ACEROS ESPECIALES/CERMET
OBTENIDAS MEDIANTE PROCESOS DE DIFUSIÓN
(DIFFUSION BONDING Y DIFFUSION BRAZING)**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

**UNIONES HETEROGÉNEAS
ACEROS ESPECIALES/CERMET
OBTENIDAS MEDIANTE PROCESOS DE DIFUSIÓN
(DIFFUSION BONDING Y DIFFUSION BRAZING)**

Memoria que, para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas, presenta
Laura Matesanz Benito
Madrid, 2010

DIRECTORES:

MARÍA ISABEL BARRENA PÉREZ

JOSÉ MARÍA GÓMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS

Dña. **María Isabel Barrena Pérez**, Profesora Titular del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y

D. **José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos**, Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

Certifican:

Que Dña. Laura Matesanz Benito, Ingeniero de Materiales, ha realizado bajo su dirección, en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, el trabajo que con el título **“Uniones Heterogéneas Aceros Especiales/Cermet Obtenidas Mediante Procesos de Difusión (Diffusion Bonding y Diffusion Brazing)”** constituye su memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Madrid, a 2 de julio de 2010.

Fdo. María Isabel Barrena Pérez

Fdo. José María Gómez de Salazar y Caso de
los Cobos

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis: María Isabel Barrena Pérez y José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos, pues sin su ayuda y dedicación este trabajo no habría sido posible. Ellos depositaron su confianza en mí desde el primer día y me enseñaron no solo lo que significa la investigación y el trabajo en equipo, sino también otras muchas cosas a nivel humano.

Quiero también agradecer la financiación recibida a través del proyecto MAT 03-05004-C02-01 y la beca FPI asociada al proyecto, así como al Centro de Proyección Térmica (CPT) de la Universidad de Barcelona por las realización de la proyección térmica (HVOF) sobre las muestras estudiadas.

Al Profesor Assis Vicente Benedetti y su grupo por su inestimable ayuda en la realización y posterior discusión de los ensayos de corrosión durante mi estancia en el Instituto de Química de la Universidade Estadual Paulista (Brasil).

A todos los que han pasado por el grupo de investigación durante estos años y especialmente a mis compañeros Germán y Nuria, que han estado a mi lado en todo momento.

Y finalmente quiero agradecer a mi familia el apoyo que me han dado siempre sin pedir nada a cambio.

A todos

Gracias

A mis abuelos



ÍNDICE.



I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	1
-------------------------------------	----------

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	5
---------------------------------	----------

2.1 ACERO PARA HERRAMIENTAS	7
2.2 METAL DURO	12
2.2.1 Sistema WC-Co	14
2.2.2 Recubrimientos de Metal Duro	18
2.3 PROYECCIÓN TÉRMICA	20
2.3.1 Proyección Térmica DE Ata Velocidad HVOF	22
2.3.2 Antecedentes del Sistema WC-Co en Proyección Térmica	25
2.3.3 Tratamientos Post-Spray	31
2.3.3.1 <i>Tratamientos Post-Spray en recubrimientos WC-Co.</i>	37
2.4 SOLDADURA POR DIFUSIÓN	41
2.4.1 Parámetros del Proceso	42
2.4.1.1 <i>Temperatura</i>	42
2.4.1.2 <i>Tiempo</i>	43
2.4.1.3 <i>Presión</i>	44
2.4.1.4 <i>Estado Superficial</i>	45
2.4.1.5 <i>Factores Metalúrgicos</i>	45
2.4.1.6 <i>Atmósfera Protectora</i>	46
2.4.2 Formación de Uniones Soldadas por Difusión	46
2.4.3 Modelos	50
2.4.3.1 <i>Modelos Fenomenológicos (térmicos)</i>	50
2.4.3.2 <i>Modelos Cinéticos</i>	52
2.4.4 Soldadura por Difusión Dinámica	68
2.4.4.1 <i>Aplicaciones de la Soldadura por Difusión</i>	72
2.5 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	74
2.5.1 Microceldas Electroquímicas	75



2.5.2	Estudio de la corrosión en uniones realizadas mediante soldadura por difusión	78
-------	---	----

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	81
--	-----------

3.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DE LOS ACEROS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	83
---	-----------

3.1.1	Aceros.	83
-------	---------	----

3.1.2	Tratamientos Térmicos.	89
-------	------------------------	----

3.2 ESTUDIOS PREVIOS DE SOLDADURA POR DIFUSIÓN A VACÍO DE AISI O2/CuNi/WC-Co.	88
--	-----------

3.2.1	Equipo de Soldadura por Difusión a Vacío.	88
-------	---	----

3.2.2	Método Operativo y Ciclos Térmicos de Soldadura.	89
-------	--	----

3.2.3	Materiales	90
-------	------------	----

3.2.4	Intermediario de soldadura Ni-Cu	91
-------	----------------------------------	----

3.3 SOLDADURA POR DIFUSIÓN DINÁMICA EN HORNO DE INDUCCIÓN	96
--	-----------

3.3.1	Equipo.	96
-------	---------	----

3.3.2	Método operativo y Ciclos Térmicos de Soldadura.	100
-------	--	-----

3.3.3	Ensayos Preliminares Metal duro/Acero AISI O2.	101
-------	--	-----

3.3.4	Soldadura por difusión dinámica Acero/WC-Co obtenido mediante proyección térmica HVOF	103
-------	---	-----

3.3.5	Intermediario de Soldadura.	105
-------	-----------------------------	-----

3.3.6	Ensayos Acero Proyectado/NiCuNi/Acero.	106
-------	--	-----

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	108
-------------------------------------	------------

3.4.1	Aceros de Partida.	108
-------	--------------------	-----

3.4.1.1	Ensayos de dureza.	108
---------	--------------------	-----

3.4.1.2	Ensayos de compresión a alta temperatura.	109
---------	---	-----

3.4.2	Uniones por Soldadura por Difusión a Vacío AISI O2/CuNi/WC-Co	109
-------	---	-----

3.4.2.1	Ensayos de resistencia a cortadura.	109
---------	-------------------------------------	-----

3.4.2.2	Ensayos de dureza.	110
---------	--------------------	-----



3.4.3 Uniones por Soldadura por Difusión Dinámica Acero/NiCuNi/WC-Co Obtenido por Proyección Térmica HVOF	110
<i>3.4.3.1 Ensayos de resistencia a tracción.</i>	<i>110</i>
3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	111
3.6 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.	111
3.6.1 Estudios de Corrosión Electroquímica en NaCl 3.5%.	111
3.6.2 Estudios de Corrosión Electroquímica con Microceldas	112
<hr/>	
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	115
<hr/>	
4.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	117
4.1.1 Tratamientos Térmicos de los Aceros de Partida.	117
<i>4.1.1.1 Caracterización microestructural.</i>	<i>117</i>
<i>4.1.1.2 Caracterización mecánica.</i>	<i>139</i>
4.1.2 Ensayos de Compresión a Alta Temperatura.	142
4.2 ESTUDIOS PREVIOS DE SOLDADURA POR DIFUSIÓN A VACÍO DE AISI O2/WC-Co	154
4.2.1 Intermediarios de Soldadura Ni-Cu	154
4.2.2 Caracterización Microestructural de la Unión	158
4.2.3 Caracterización Mecánica de la Unión	169
<i>4.2.3.1 Ensayos de Cizalla o Cortadura</i>	<i>169</i>
<i>4.2.3.2 Ensayos de Microdureza</i>	<i>170</i>
4.2.4 Estudio Fractográfico	171
4.2.5 Conclusiones Parciales	176
4.3 SOLDADURA POR DIFUSIÓN DINÁMICA EN HORNO DE INDUCCIÓN	177
4.3.1 Ensayos Preliminares.	177
4.3.2 Soldadura por Difusión Dinámica Acero/NiCuNi/WC-Co(HVOF)/Acero	189
<i>4.3.2.1 Ensayos Preliminares</i>	<i>189</i>
<i>4.3.2.2 Caracterización Microestructural</i>	<i>190</i>



<i>4.3.2.3 Caracterización Mecánica</i>	212
<i>4.3.2.4 Estudio fractográfico</i>	216
4.4 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	219
4.4.1 Estudios de corrosión electroquímica en NaCl 3.5%	219
<i>4.4.1.1 Ensayos de impedancia electroquímica en los aceros</i>	219
<i>4.4.1.2 Ensayos de polarización en los aceros</i>	227
<i>4.4.1.3 Ensayos de impedancia electroquímica con microcelda en la intercara de soldadura AISI 1045/NiCuNi/WC-Co/AISI 1045</i>	229
4.4.2 Estudios Corrosión Electroquímica con Microceldas.	230
4.4.3 Conclusiones Parciales	239
<hr/>	
V. CONCLUSIONES	241
<hr/>	
BIBLIOGRAFÍA	249
<hr/>	



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases de W-C.	14
Figura 2.2. Diagrama ternario de W-Co-C a 1000 °C	15
Figura 2.3. Ruta de carburización en el proceso <i>IMTA</i> .	18
Figura 2.4. Esquema del proceso de proyección térmica	20
Figura 2.5. Formación del recubrimiento a partir de los splats de proyección.	21
Figura 2.6. Esquema de una pistola de proyección de alta velocidad Diamond Jet Hybrid.	23
Figura 2.7. Imagen real de las ondas de Mach para un equipo de HVOF a la salida del cañón.	24
Figura 2.8. Imagen de la tolva de polvo.	25
Figura 2.9. Imagen de la consola de control.	
Figura 2.10. Micrografía de SEM de un recubrimiento en el que se pueden apreciar varios tipos de estructuras: WC (A), W ₂ C alrededor cristales de WC (D), matriz amorfa (N), precipitados de W (W) y límites entre partículas (C).	29
Figura 2.11. Evolución de la dureza de un material en función del tamaño de grano.	30
Figura 2.12. Esquema del Aparato del Spark Plasma Sintering.	33
Figura 2.13. Esquema del proceso HIP	36
Figura 2.14. Etapas del proceso de soldadura por difusión.	51
Figura 2.15. Diferentes tipos de celdas electroquímicas.	76
Figura 2.16. Microcapilares utilizados para diferentes estudios electroquímicos.	77
Figura 2.17. Esquema del dispositivo para el estudio electroquímicos mediante técnicas basadas en microcapilares.	77



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.18. Microcapilar de 100µm con sellante de silicona (a) superficie de la punta del capilar (b) deformabilidad de la silicona .	78
Figura 3.1. Diagrama Fe-C y porcentaje de C de los aceros estudiados	84
Figura 3.2. Diagrama CCT para el acero AISI 1045.	85
Figura 3.3. Diagrama CCT para el acero AISI O2.	86
Figura 3.4. Diagrama CCT para el acero AISI D2.	87
Figura 3.5. Esquema del equipo de soldadura por difusión en alto vacío.	89
Figura 3.6. Disposición de las probetas para el ensayo de soldadura por difusión a vacío	90
Figura 3.7. Ciclo de soldadura.	90
Figura 3.8. Imagen SEM de la microestructura del WC-Co.	91
Figura 3.9. Esquema de la celda de electrodeposición.	95
Figura 3.10. Esquema del horno de inducción.	96
Figura 3.11. Horno de inducción y dispositivo de soldeo utilizado.	99
Figura 3.12 Microestructura del TiC-Ni.	101
Figura 3.13. (a) Probetas utilizadas en el estudio (b) Disposición de las probetas para el ensayo de soldadura por difusión.	102
Figura 3.14. Pistola de proyección térmica.	104
Figura 3.15. Secciones transversales del recubrimiento de WC-Co proyectado.	105
Figura 3.16. Imagen de las superficies obtenidas tras la electrodeposición de (a) Ni y Cu sobre el WC-Co obtenido por HVOF, b) Ni sobre el acero.	106
Figura 3.17. Disposición y dimensiones de las probetas ensayadas y dispositivo del ensayo de difusión y posterior ensayo mecánico.	107
Figura 3.18. Ciclos de soldadura por difusión.	108



Figura 3.19 Dispositivo del ensayo de cortadura.	109
Figura 3.20. Muestra soldada y probeta preparada para la realización de los ensayos de corrosión con microcelda.	113
Figura 3.21. Esquema de las medidas electroquímicas realizadas con la microcelda.	114
Figura 4.1. 1045 Microestructura del material base (MB).	117
Figura 4.2. Acero 1045 (MB). Análisis EDX de los precipitados en los granos de ferrita.	118
Figura 4.3. Microestructura del acero 1045 recocido 2h a 840 °C y enfriado en horno (RH).	119
Figura 4.4. Microestructura del acero 1045 recocido 2h a 840 °C y enfriado en horno (RH).	119
Figura 4.5. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 870 °C y enfriado al aire (RN).	120
Figura 4.6. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI 1045.	121
Figura 4.7. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 840 °C y templado en aceite (TAc).	121
Figura 4.8. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 840 °C y templado en aceite (TAc).	122
Figura 4.9. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 870 °C y templado en agua (TAg).	122
Figura 4.10. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 450°C (TR1).	123
Figura 4.11. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 550°C (TR2).	123
Figura 4.12. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 650 °C (TR3).	123



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 4.13. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI O2.	124
Figura 4.14. AISI O2. Material base (MB). Carburos globulares y laminares en matriz ferrítica.	124
Figura 4.15. Acero AISI O2 (MB). Análisis EDX de (a) matriz ferrítica, (b) carburos globulares y (c) carburos laminares.	125
Figura 4.16. AISI O2. Solubilizado 2 horas a 850 °C y enfriado en horno (RH). Carburos globulares en matriz perlítica.	126
Figura 4.17. Acero AISI O2 Solubilizado 2h a 850 °C y enfriado en horno (RH) Análisis EDX de (a) carburos globulares (b) carburos laminares.	127
Figura 4.18. Acero AISI O2 Solubilizado 2h a 850 °C y enfriado en aire (RN). Carburos globulares en matriz bainítica.	128
Figura 4.19. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C y templado en aceite (T). Carburos globulares en matriz ferrítico-martensítica. Análisis EDX de (a) carburos (b) matriz ferrítico-martensítica.	129
Figura 4.20. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 150 °C (TR1).	130
Figura 4.21. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 200 °C (TR2).	130
Figura 4.22. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 250 °C (TR3).	130
Figura 4.23. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI D2.	131
Figura 4.24. Acero AISI D2 en estado de recepción (MB). Carburos en matriz ferrítica.	131
Figura 4.25. Acero AISI D2 en estado de recepción (MB). Detalle de los diferentes tipos de carburos dispersos en el acero.	132
Figura 4.26. Acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875 °C y enfriado en horno (RH).	132
Figura 4.27. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875 °C y enfriado en horno (RH) (a) carburos de mayor tamaño, (b) laminas en límite de grano, (c)	133



carburos globulares pequeños.

Figura 4.28. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875°C y normalizado (RN). 134

Figura 4.29. Acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875°C y normalizado (RN). Análisis EDX de (a) carburos globulares (b) carburos de pequeño tamaño 134

Figura 4.30. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C y templado en aceite (T). Carburos en matriz ferrítico-martensítica. 135

Figura 4.31. Acero AISI D2 templado en aceite (T) Análisis EDX de la matriz. 136

Figura 4.32. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 150 °C (TR1). 136

Figura 4.33. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 200 °C (TR2). 137

Figura 4.34. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 250 °C (TR3). 137

Figura 4.35. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 350 °C (TR4). 137

Figura 4.36. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 450 °C (TR5). 138

Figura 4.37. Acero AISI D2 Revenido 2 horas a 450 °C (TR5). Detalle de la matriz. 139

Figura 4.38. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI 1045. 140

Figura 4.39. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI O2. 141

Figura 4.40. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI D2. 142

Figura 4.41. Curvas obtenidas en los ensayos de compresión a alta temperatura para el acero AISI 1045 y curva de variación del límite elástico con la temperatura de ensayo. 144

Figura 4.42. Curvas esfuerzo-deformación del acero AISI O2 a las diferentes temperaturas de ensayo. 145



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 4.43. Curvas esfuerzo-deformación del acero AISI D2 a las diferentes temperaturas de ensayo.	146
Figura 4.44. Efecto de la temperatura en el límite elástico de los aceros AISI 02 Y AISI D2.	147
Figura 4.45. Variación de la dureza en función de la temperatura en los aceros sometidos a ensayos de compresión en caliente.	148
Figura 4.46. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a T_{amb} .	150
Figura 4.47. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 600 °C.	150
Figura 4.48. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 700 °C.	150
Figura 4.49. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 800 °C.	151
Figura 4.50. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 900 °C.	152
Figura 4.51. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 600 °C.	152
Figura 4.52. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 700 °C.	152
Figura 4.53. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 800 °C.	153
Figura 4.54. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 900 °C.	153
Figura 4.55. Superficie electrodepositada de cobre y análisis (a) de las zonas oscuras y (b) de la superficie limpia.	155
Figura 4.56. Superficie electrodepositada de níquel y análisis de la superficie.	156
Figura 4.57. Secciones transversales de los depósitos de (a) cobre, (b) níquel y (c) cobre y níquel.	157
Figura 4.58 Interfase de la unión Acero/CuNi/WC-Co a 825 °C (a) 30 minutos, (b) 45 minutos y (c) 60 minutos, a 850 °C (d) 30 minutos, (e) 45 minutos y (f) 60 minutos y a 875 °C (g) 30 minutos y (h) 45 minutos	158
Figura 4.59. Variación del espesor de la zona de reacción AISI O2/CuNi en función del tiempo y de la temperatura de los ciclos de soldadura.	159



Figura 4.60. Zona de reacción acero/intermediario de la unión a 850 °C y 45 minutos. Análisis EDX de las inclusiones encontradas en la interfase.	160
Figura 4.61. Migración de las inclusiones hasta la zona de reacción intermediario/WC-Co en la unión a 875°C y 45 minutos y análisis EDX de las inclusiones.	160
Figura 4.62. Islas de perlita en la interfase de reacción de la unión a 850 °C y 60 minutos.	161
Figura 4.63. Crecimiento de láminas de perlita desde la zona de reacción (fase austenítica) hacia el acero en las uniones soldadas a 825 °C.	161
Figura 4.63. Crecimiento de láminas de perlita desde la zona de reacción (fase austenítica) hacia el acero en las uniones soldadas a 825 °C.	162
Figura 4.65. Degradación del WC-Co de la unión a 875 °C y 45 minutos.	162
Figura 4.66. Efecto del tiempo en las intercaras de las uniones soldadas a 850°C.	164
Figura 4.67. Perfiles composicionales en las intercaras de soldadura obtenidas a diferentes temperaturas a un tiempo de 45 minutos.	164
Figura 4.68. Mapa de elementos de la muestra soldada a 825 °C y 45 minutos.	165
Figura 4.69. Mapa de elementos de la muestra soldada a 850 °C y 45 minutos.	166
Figura 4.70. Mapa de elementos de la muestra soldada a 875 °C y 45 minutos.	167
Figura 4.71. Resistencia a cortadura de las uniones AISI O2/WC-Co realizadas mediante soldadura por difusión a vacío.	169
Figura 4.72. Esquema de las medidas de microdureza realizadas en los diferentes puntos de la unión.	171
Figura 4.73. Esquema de la zona de rotura de las uniones soldadas tras el ensayo de cortadura.	172
Figura 4.74. Superficie de fractura de la unión realizada a 825° C durante 30 minutos.	172
Figura 4.75. Análisis de la superficie de fractura de la unión realizada a 825 °C durante 60 minutos.	173



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 4.76. Análisis de las diferentes inclusiones encontradas en la superficie de fractura de la unión realizada a 825 °C durante 45 minutos.	173
Figura 4.77. Superficies de fractura de las uniones soldadas a 850 °C durante (a) 30 minutos, (b) 45 minutos y (c) 60 minutos.	174
Figura 4.78. Superficie de fractura y análisis EDX de la unión soldada a 875 °C durante 45 minutos.	175
Figura 4.79 Superficie de fractura y análisis EDX de las inclusiones encontradas en la unión soldada a 875 °C durante 30 minutos.	176
Figura 4.80. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra B2 (57.5 MPa y ciclo E2) y análisis EDX de la interfase de soldadura.	177
Figura 4.81. Detalle de las intercara de soldadura de las muestra A1 y A2 (44.5 y 57.5 MPa).	178
Figura 4.82. Detalle de las intercara de soldadura de las muestra B1 y B2 (44.5 y 57.5 MPa).	179
Figura 4.83. Detalle de las intercara de soldadura de la muestra B3 (70 MPa).	179
Figura 4.84. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra C1 (ciclo E2, 44.5 MPa) y análisis de las inclusiones halladas dentro del intermediario de Ni.	180
Figura 4.85. Intercara de soldadura de la muestra C2 (ciclo E2, 57.5 MPa).	180
Figura 4.86. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra C2. Láminas de cementita creciendo a partir de la interfase austenítica.	181
Figura 4.87. Mapa de rayos X de la muestras C1 (ciclo E2, 44.5 MPa).	181
Figura 4.88. Mapa de rayos X de la muestras C2 (ciclo E2, 57.5 MPa).	182
Figura 4.89. Intercaras soldadura obtenidas mediante ciclos de fatiga (ciclo F: 63 ± 12.5 MPa), (a) muestra D1, sin intermediario de soldadura y (b) muestra D2, con intermediario de Ni.	183
Figura 4.90. Mapa de rayos X de la muestra D1 (ciclo F: 63 ± 12.5 MPa, sin intermediario).	184



Figura 4.91. Mapa de rayos X de la muestra D2 (ciclo F:63 \pm 12.5 MPa, con intermediario de Ni).	185
Figura 4.92. Análisis EDX puntuales de la intercara de soldadura de la muestra D2.	186
Figura 4.93. Análisis EDX puntuales de la intercara de soldadura de la muestra C2.	187
Figura 4.94. Superficies de fractura de los ensayos preliminares cuando se inician los ciclos de temperatura y presión al mismo tiempo.	189
Figura 4.95. Esquema general de las uniones acero/WC-Co (HVOF)/NiCuNi/acero obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica en horno de inducción.	190
Figura 4.96. Microestructura de la intercara substrato/WC-Co antes del proceso de soldadura (a) AISI 1045, (b) AISI O2 y (c) AISI D2.	191
Figura 4.97. Deformación plástica de las intercara de proyección acero/WC-Co debido al proceso de proyección térmica HVOF.	192
Figura 4.98. Intercara de proyección para el acero AISI 1045 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.	193
Figura 4.99. Intercara de proyección para el acero AISI O2 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.	193
Figura 4.100. Intercara de proyección para el acero AISI D2 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.	193
Figura 4.101. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI O2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 2.	194
Figura 4.102. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI D2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 2.	195
Figura 4.103. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI D2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 1.	195
Figura 4.104. Intercara de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura para el acero AISI 1045.	196



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 4.105. Efecto de los ciclos de soldadura por difusión dinámicos en el tamaño de grano del acero AISI 1045. 197

Figura 4.106. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI 1045 obtenida mediante ciclo de soldadura estático. 199

Figura 4.107. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI 1045 obtenida mediante ciclo de soldadura dinámico 1. 200

Figura 4.108. Perfil de difusión de los elementos principales a través de la intercara de soldadura para el acero WC-Co/NiCuNi/AISI 1045. 201

Figura 4.109. Imagen de la nucleación de las láminas de cementita a partir de la intercara del intermediario de soldadura NiCuNi con el acero AISI 1045. 201

Figura 4.110. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI O2. 202

Figura 4.111. Perlita laminar obtenida tras los ciclos de soldadura por difusión en horno de inducción para el acero AISI O2. 202

Figura 4.112. Perlita laminar generada en el acero AISI O2 tras los ciclos de soldadura por difusión convencional a vacío a 850 °C y 45 minutos. 203

Figura 4.113. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 obtenida mediante ciclo de soldadura estático. 204

Figura 4.114. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 para el ciclo estático. 205

Figura 4.115. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 para el ciclo dinámico 1. 205

Figura 4.116. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 obtenida mediante ciclo de soldadura dinámico 1. 206

Figura 4.117. Lagunas de perlita generadas en la zona de reacción de la intercara de soldadura del acero AISI O2 soldada mediante el ciclo dinámico 1 y detalle de la zona marcada. 207



Figura 4.118. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI D2. 208

Figura 4.119. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI D2. 208

Figura 4.120. Efecto de la difusión de Ni por límite de grano en los ciclos (a) estático y (b) dinámico. 209

Figura 4.121. Unión por difusión de los carburos de propios del acero AISI D2 y el intermediario de soldadura NiCuNi. 210

Figura 4.122. Análisis EDX puntuales en la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI D2. 211

Figura 4.123. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura para el ciclo dinámico 1. 211

Figura 4.124. Análisis de los carburos originados cerca del intermediario durante el proceso de soldadura por difusión dinámica. 212

Figura 4.125. Disposición de las muestras soldadas en el ensayo mecánico de tracción. 213

Figura 4.126. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción a para el acero AISI 1045. 213

Figura 4.127. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción a para el acero AISI O2. 214

Figura 4.128. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción a para el acero AISI D2. 214

Figura 4.129. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI 1045. 215

Figura 4.130. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI O2. 216



ÍNDICE DE FIGURAS.

- Figura 4.131. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI D2. 216
- Figura 4.132. Imagen de la superficie de fractura (a) fallo adhesivo-cohesivo (b) fallo cohesivo. 216
- Figura 4.133. Imágenes de la superficie de fractura. Mecanismo de delaminación. 217
- Figura 4.134. Zona mixta de delaminación y fractura dúctil por coalescencia de microcavidades. 217
- Figura 4.135. Fractura dúctil por coalescencia de microcavidades asociadas a precipitados. 218
- Figura 4.136. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI D2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 220
- Figura 4.137. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI D2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 220
- Figura 4.138. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI O2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 221
- Figura 4.139. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI O2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 222
- Figura 4.140. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 222
- Figura 4.141. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 223
- Figura 4.142 Superficie del acero AISI D2 para (a) 2 h y (b) 24 h de inmersión en NaCl 3.5%. 224
- Figura 4.143. Superficie del acero AISI O2 a (a) 2 h, (b) 24 h y (c) 30 h de inmersión en NaCl 3.5%. 224
- Figura 4.144. Superficie del acero AISI 1045 a (a) 2 h, (b) 6 h y (c) 24 h de inmersión en 225
-



NaCl 3.5%.

Figura 4.145. Picaduras en el acero AISI D2 para (a) y (b) 5 minutos y (c) y (d) 10 minutos de inmersión en NaCl 10^{-5} M. 226

Figura 4.146. Picaduras en el acero AISI O2 para (a) y (b) 5 minutos y (c) y (d) 10 minutos de inmersión en NaCl 10^{-5} M. 227

Figura 4.147 Curvas de polarización para los diferentes aceros en NaCl 3.5 % aireado a $0.17\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 227

Figura 4.148. Curvas de polarización para los diferentes aceros en NaCl 3.5 % aireado a $0.17\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 228

Figura 4.148. Curvas de polarización para los diferentes aceros en NaCl 3.5 % aireado a $0.17\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 229

Figura 4.150 Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. Medidas realizadas con microcelda. 230

Figura 4.151 Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. 230

Figura 4.152 Curvas de polarización obtenidas para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s . 231

Figura 4.153 Imagen de la superficie de la muestra con los productos de corrosión generados por el ensayo de polarización con la microcelda. 232

Figura 4.154 Imagen de la superficie de la muestra después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie limpia. 233

Figura 4.155 Curvas de polarización obtenidas dentro del recubrimiento WC-Co obtenido por HVOF en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s 234

Figura 4.156 Imagen de la superficie de la muestra después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar. 234

Figura 4.157 Imagen de la superficie del WC-Co después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie limpia. 234



ÍNDICE DE FIGURAS.

- Figura 4.158 Detalle de la superficie del WC-Co sometido al ensayo de corrosión. 235
- Figura 4.159 Curvas de polarización obtenidas para las diferentes zonas de la muestra, soldada por difusión dinámica, en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s. 236
- Figura 4.160 Imagen de la superficie de la intercara acero/WC-Co después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar. 236
- Figura 4.161 Detalle de la superficie limpia de la intercara acero/WC-Co sometido al ensayo de corrosión. 237
- Figura 4.162 Imagen de la superficie de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar. 237
- Figura 4.163 Detalle de la superficie limpia de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero sometido al ensayo de corrosión. 238
- Figura 4.164 Detalle de la superficie limpia de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero sometida al ensayo de corrosión y análisis EDX de (a) WC-Co y (b) NiCuNi. 239
- Figura 4.165 Mapa de elementos EDX de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero 240
-



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Clasificación de los aceros para herramientas y grados AISI-SAE correspondientes	11
Tabla II. Ejemplos de tratamientos de SPS sobre diferentes recubrimientos	34
Tabla III. Ejemplos de tratamientos térmicos en horno sobre diferentes recubrimientos	35
Tabla IV. Ejemplos de tratamientos térmicos por presión hidrostática en caliente (HIP) de cerámicos, cermet y aleaciones	37
Tabla V. Microelectroquímica en ciencia y tecnología	75
Tabla VI. Composición química de los aceros de partida	83
Tabla VII Tratamientos térmicos realizados sobre los aceros	87
Tabla VIII. Tiempos y espesores calculados de material depositado.	96
Tabla IX. Condiciones de los ciclos de soldadura por difusión.	102
Tabla X. Dureza HRC para los aceros AISI O2 y D2.	139
Tabla XI. Tiempos y espesores experimentales de material depositado	154
Tabla XII Variación de la composición de la interfase de reacción en función de la carga en ciclos estáticos E2, sin intermediario.	178





I JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS



JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los materiales con aplicaciones en trabajos de corte y forja deben tener una superficie resistente a la abrasión y un sustrato con la tenacidad adecuada. La necesidad de obtener herramientas con distintas combinaciones de propiedades en su estructura, ha conducido a la obtención de recubrimientos de metal duro (WC-Co). Estos recubrimientos mejoran la resistencia al desgaste de las piezas de acero y alargan su vida útil al menos 2 o 3 veces.

Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica son de gran interés en aplicaciones donde son necesarias alta resistencia al desgaste, a la corrosión y a alta temperatura. Los recubrimientos tipo cermet obtenidos por la técnica HVOF (High Velocity Oxy Fuel), son recubrimientos densos de alta dureza y excelente resistencia al desgaste. Estas propiedades son resultado de una óptima adherencia del recubrimiento al sustrato, y bajas porosidad y tendencia a formar fases frágiles durante el proceso de deposición.

La adherencia al sustrato es uno de los factores más importantes a tener en cuenta en este tipo de materiales, debido al tipo de cargas a las que suelen estar sometidos. Las partículas proyectadas a alta velocidad, impactan sobre la superficie del sustrato y se unen a él mediante anclaje mecánico. El propio proceso de proyección, así como la diferente naturaleza de los materiales proyectados, provocan tensiones en la intercara de proyección, que limitan sus propiedades y por tanto, sus posibles aplicaciones.

Con el objeto de eliminar las tensiones residuales y mejorar, tanto la adherencia con el sustrato como su resistencia a desgaste, se ha estudiado la posibilidad de realizar tratamientos térmicos y tratamientos termomecánicos (Prensado Isostático en Caliente). Mediante la aplicación de ciclos de temperatura se consigue la eliminación de tensiones en la intercara, mejorando así la adherencia al sustrato mediante procesos difusivos. Por otro lado, con la aplicación de presión se elimina la porosidad existente entre los splats generados durante el proceso de proyección.



La unión mediante procesos de difusión en estado sólido (SD y SDD) constituye una alternativa óptima para la obtención de recubrimientos sobre metales o aleaciones, ya que este método proporciona una total continuidad en la interfase de unión, no produciendo las desventajas que conlleva un baño fundido como los existentes en tecnologías de soldadura por fusión.

En los procesos de soldadura por difusión dinámica desarrollados en este grupo de investigación, la variación con el proceso convencional radica en la utilización de ciclos de presión durante la fase isotérmica del proceso, los cuales promueven la deformación plástica necesaria para la difusión. Se consiguen así, efectos de compresión y alivio de tensiones consecutivamente, que afectan directamente al mecanismo de recrystalización de los granos en la intercara de soldadura. De esta manera, se consiguen realizar uniones de calidad, a cargas y tiempos muy inferiores a los utilizados con técnicas de soldadura por difusión convencionales

Esta tesis doctoral, está englobada en el proyecto de investigación “*Innovación en la optimización de uniones y recubrimientos cermet micro-nanoestructurados para aplicaciones tecnológicas con desgaste a temperatura*” MAT2003-05004-C02-00, proyecto conjunto con el Centro de Proyección Térmica (CPT) de la Universidad de Barcelona, cuyo objetivo incluye tanto la innovación como la optimización de uniones realizadas mediante soldadura por difusión.

Dentro del ámbito de este proyecto surgió la posibilidad de realizar un estudio que englobara tanto recubrimientos como uniones acero/cermet, puesto que la soldadura por difusión comprende tanto tratamientos térmicos como termo-mecánicos, que son utilizados para mejorar la adherencia de los recubrimientos proyectados.

Así pues, este trabajo de investigación tiene como objeto optimizar los parámetros de soldadura por difusión a vacío (temperatura y tiempo) y evaluar la aplicación del proceso de soldadura por difusión dinámica, para la obtención de uniones heterogéneas Cermet/Acero mejorando además, con esta técnica la adherencia del recubrimientos de WC-Co, obtenidos por proyección térmica (HVOF).



II INTRODUCCIÓN TEÓRICA



2.1 ACERO PARA HERRAMIENTAS

Un acero para herramientas es un acero utilizado para la fabricación de herramientas de corte, conformado o cualquier otro elemento que precise elevada dureza y resistencia.

Los primeros aceros para herramientas eran simples, directamente aceros al carbono, pero a lo largo del siglo XX, es cuando se desarrollan aceros más complejos y de elevadas aleaciones. Estos aceros poseen alto contenido en carbono y aleantes, que suelen ser principalmente wolframio, molibdeno, vanadio, manganeso y cromo, lo cual permite responder a usos cada vez más exigentes, permite un mayor control dimensional y disminuye el riesgo de rotura durante los tratamientos térmicos. Muchos aceros para herramientas también son ampliamente empleados como componentes de maquinaria y aplicaciones estructurales en las que existen elevados requerimientos de resistencia, como muelles y juntas que trabajan a elevadas temperaturas, tensores de alta resistencia y válvulas especiales [1].

Salvo ciertas excepciones, todos los aceros para herramientas pueden sufrir un tratamiento térmico, para obtener una combinación de las propiedades anteriormente descritas. Generalmente, la herramienta es conformada hasta adquirir su forma definitiva y posteriormente, sometida al tratamiento térmico para obtener las propiedades mecánicas deseadas.

Para responder a los requerimientos que comporta su utilización, las herramientas deben poseer un conjunto de propiedades intrínsecas tales como: dureza, resistencia al desgaste, tenacidad en el núcleo, templabilidad e indeformabilidad en el temple, resistencia al choque térmico, maquinabilidad, etc. Por ejemplo, para piezas de construcción mecánicas las propiedades más importantes son la resistencia a la tracción, templabilidad y la resistencia a la fatiga, mientras que cuando se usa en la fabricación de herramientas las propiedades exigibles son fundamentalmente la resistencia al desgaste y la tenacidad [2].

- Resistencia al desgaste: Las herramientas siempre están en contacto con el material de trabajo y, por tal razón, siempre existe una fricción entre las dos partes. Esta fricción es elevada especialmente en el caso de las herramientas cortantes y en las



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

matrices al conformar metales en frío. La resistencia al desgaste depende de la microestructura y dureza de las zonas sometidas al desgaste. Incorporando elementos formadores de carburos se aumenta notablemente esta resistencia, especialmente si se trata de carburos no disueltos y bien distribuidos en una matriz endurecida por temple y revenido. Además de la cantidad y naturaleza de estos carburos especiales tiene mucha importancia la morfología, el tamaño de los mismos y su distribución en la matriz. Para mejorar aún más la resistencia al desgaste en ciertos casos se puede nitrurar o carburar la superficie de la herramienta. No obstante este procedimiento no se emplea en caso de herramientas cortantes, pues el endurecimiento superficial involucra un aumento de la fragilidad y el filo de la herramienta podría quebrarse con mucha facilidad.

- Tenacidad: En la mayoría de los casos las herramientas están sometidas a impactos mecánicos o sollicitaciones repetidas. Los aceros de herramientas deben ser capaces de absorber tales sollicitaciones con la mínima deformación elástica y sin sufrir deformación plástica permanente que pueda ser perjudicial para el correcto funcionamiento de la pieza. Para evitar roturas frágiles y prematuras, la herramienta debe tener buena tenacidad. La tenacidad es una propiedad compleja que depende de varios factores. En primera instancia está inversamente relacionada con la dureza y con la penetración de temple. Además, sobre la tenacidad tienen una marcada influencia ciertos factores propios de la elaboración del acero, como lo es su estado de limpieza en inclusiones no metálicas, su tamaño de grano y la dosificación correcta de ciertos elementos, que como el níquel y el manganeso, mejoren la tenacidad de la matriz. Los elementos vanadio, wolframio, molibdeno y cromo tienen un efecto favorable sobre la tenacidad debido al refinamiento de granos.
- Dureza en caliente: Las herramientas que trabajan con metales calientes (moldes de fundición a presión, matrices de forja, etc.) y las herramientas cortantes de viruta con alta velocidad se recalientan durante el trabajo. Por tal razón, estas herramientas deben fabricarse con aceros que tengan alta dureza a temperaturas elevadas o bien que tengan una resistencia al efecto de ablandamiento por calentamiento. Esta propiedad se logra adicionando al acero ciertos elementos retardadores del efecto de las temperaturas del revenido, como son el cromo, vanadio, molibdeno, wolframio y cobalto.



- Indeformabilidad: La indeformabilidad se puede definir como la tendencia a conservar cierta estabilidad dimensional después del temple. Las piezas de acero sometidas al temple sufren distorsiones y cambian sus dimensiones si las tensiones residuales después o en el curso del enfriamiento brusco superan el límite elástico del acero, causando deformaciones plásticas. Las tensiones residuales del mecanizado no son inherentes al acero y pueden eliminarse por un tratamiento de distensionado antes de templar. En cambio las tensiones térmicas y de transformación, en condiciones similares de temple, dependen de la composición del acero. Los aceros de temple que tienen mayor templabilidad o sea que tienen temperaturas bajas de austenización y una baja velocidad crítica, son más indeformables que los que no poseen esta característica. Además, sobre la indeformabilidad tienen influencia el límite elástico en caliente, la conductividad y dilatación térmica y ciertos factores metalúrgicos propios de la elaboración del acero, como el grado de segregación e impurezas macro y microscópicas.
- Templabilidad: A mayor penetración de temple, mayor es la resistencia mecánica de las piezas de grandes espesores y además es más profunda la resistencia al desgaste. En piezas grandes, en general, es importante que el efecto del temple llegue hasta el núcleo. La templabilidad depende de la composición química del acero, siendo los elementos a los que más comúnmente se recurre para aumentar la profundidad de temple el manganeso, cromo, níquel y molibdeno. Otros factores metalúrgicos relacionados con el proceso de elaboración del acero, en particular su desoxidación, también tienen Influencia sobre la templabilidad.
- Resistencia al choque térmico: Los aceros pueden fisurarse al recibir cambios bruscos de temperatura sea durante su temple o en el transcurso de su utilización. La resistencia al choque térmico está íntimamente relacionada a su tenacidad, conductividad, dilatación térmica y resistencia a la tracción. Las fisuras se producen cuando las tensiones internas ocasionadas por la dilatación o contracción térmica superan su resistencia a la tracción. Es muy importante el diseño y la calidad superficial de las herramientas, pues defectos superficiales o cambios bruscos de su forma pueden producir concentraciones de tensiones muy elevadas.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

- Susceptibilidad a la descarburación: Los aceros que tienen alto índice de susceptibilidad a la descarburación, es decir, la facilidad para disminuir el contenido en carbono de su superficie, de alguna manera deben ser protegidos durante el ciclo de calentamiento.

Como ya se ha comentado, la dureza en frío es una característica común en casi todas las herramientas. Este hecho justifica que los contenidos en carbono superen a los de los aceros de construcción. En función de su contenido en carbono, se encuentran diferentes aplicaciones para los aceros de herramientas [2,3]. Los de menor contenido en carbono (0.6 – 0.75 %C), que poseen una menor dureza y una mayor tenacidad, se utilizan para piezas de máquinas, cinceles, tornillos o similares, en los que se requiere una tenacidad y resiliencia considerables, además de una dureza media. Las matrices de forja y los martillos requieren un contenido de hasta el 0.9%C. Cuando el carbono aumenta hasta el 1.15% se utiliza en herramientas que necesiten un equilibrio entre tenacidad y resistencia al desgaste, como brocas, cuchillas y cizallas. Los aceros de mayor contenido en carbono se aplican en herramientas que necesiten alta dureza y tenacidad moderada.

Los elementos de aleación son los que confieren las propiedades anteriormente descritas a los aceros de herramientas. Estos elementos, actúan de forma sinérgica al añadirse a la aleación [1-4]. La influencia que tienen los elementos de aleación más importantes en los aceros para herramientas se detallan a continuación:

- *Manganeso*: Aumenta la penetración del temple al bajar la velocidad crítica. Mejora notablemente la resistencia al desgaste, la tracción y el límite elástico.
- *Vanadio*: Afina el grano y disminuye la penetración del temple (0,1 a 0,2%), con ello mejora la tenacidad y brinda gran resistencia al desgaste en el sobrecalentamiento pues forma carburos de gran dureza.
- *Cromo*: Aumenta la penetración del temple, favorece la formación de carburos complejos. Mejora la resistencia a la tracción, el límite elástico y la resistencia a la corrosión. Afina el grano y aumenta el porcentaje de carburos. Influye en la maquinabilidad.



- *Wolframio*: Aumenta la resistencia y dureza de la martensita a alta temperatura. Forma carburos muy duros que aumenta su resistencia al desgaste.
- *Molibdeno*: Mejora la resistencia a la tracción, el límite elástico y la tenacidad, manteniéndola a alta temperatura. También ayuda en la resistencia frente a la corrosión.
- *Cobalto*: Se presenta particularmente disuelto en la ferrita, aumenta la resistencia en caliente, la fragilidad, la tendencia a la descarburación, las temperaturas de fusión y temple, lo que favorece la disolución de los carburos.
- *Níquel*: Aumenta la tenacidad en combinación con otros elementos de aleación

Para clasificar los aceros para herramientas se han aplicado diversos criterios en función de su composición, método de temple o características mecánicas. En el sistema adoptado por AISI-SAE se emplean letras para designar la calidad con base al método de temple, aplicación principal y características particulares (TABLA I).

Tabla I. Clasificación de los aceros para herramientas y grados AISI-SAE correspondientes [3]

Grupo	Grado AISI-SAE	Subgrupo
Temple en agua	W	
Trabajo en frío	O	Temple en aceite
	A	Aleación media de temple al aire
	D	Alto en carbono/alto en cromo
Resistentes al choque	S	
Corte rápido	T	Al wolframio
	M	Al molibdeno
Trabajo en caliente	H	H1 - H19: al cromo
		H20 – H39: al wolframio
		H40 – H59: al molibdeno
De moldes para plásticos	P	
Aplicaciones especiales	L	Baja aleación
	F	Carbono-wolframio



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.2 METAL DURO

Los metales duros son una clase especial de materiales compuestos de matriz metálica, caracterizados por una elevada dureza, buena resistencia al desgaste y abrasión y gran resistencia a la temperatura. Son también conocidos por el nombre genérico de *cermets*, acrónimo utilizado, normalmente, para designar a la combinación de metales o aleaciones con una o más fases cerámicas, en las que esta última constituye aproximadamente 15-85% del volumen y en la cual existe una baja solubilidad entre las diferentes fases [5].

Los *cermets* están constituidos por dos fases: una metálica tenaz (Co, Ni, Mo) que actúa como ligante o matriz (binder), y una cerámica, compuesta por partículas de carburos, nitruros, carbonitruros, óxidos, boruros, etc. Sin embargo, los materiales duros compuestos por partículas de WC, WC-TiC, WC-TiC/TaC/NbC son denominados *Carburos Cementados* [6]. La fase metálica confiere, al material, la tenacidad necesaria para ser utilizados como herramientas de corte en operaciones de maquinado, puesto que las herramientas fabricadas con materiales cerámicos son extremadamente frágiles.

Las propiedades mecánicas de los metales duros están directamente relacionadas con el tamaño de grano y la proporción de fase metálica utilizada en su procesado. Un aumento de fase metálica mejora las propiedades de tenacidad y resistencia al impacto pero disminuye la dureza y la resistencia a desgaste y a compresión. Del mismo modo, cuanto menor sea el tamaño de grano, mayor dureza, resistencia al impacto y a la abrasión.

La dureza que presenta el metal duro es notablemente superior al de otro tipo de aleaciones metálicas. Es interesante el hecho, de que los valores de dureza no se ven disminuidos a elevadas temperaturas, hasta los 800 °C, no así en otro tipo de materiales en los que sí se ven influenciados, como sucede en el caso de los aceros rápidos. La resistencia al desgaste y a la abrasión también son notablemente superiores a otras aleaciones, de ahí surgen las aplicaciones como material resistente a la abrasión en herramientas de corte. Además, el módulo de elasticidad es considerablemente superior al de otras aleaciones metálicas. Si bien, este tipo de materiales presentan una elevada resistencia a compresión, aunque su resistencia a tracción es moderada [7].



Los primeros metales duros fueron desarrollados a principios del siglo XX para responder a la demanda de un material que pudiera reemplazar al diamante y que fuera suficientemente resistente para la fabricación de matrices para trefilar, usadas en la producción de filamentos de wolframio. El primero de estos materiales (WC-Co) se obtuvo como una combinación de partículas duras de WC embebidas en una matriz dúctil de Co (binder). Estos materiales eran indicados también para el mecanizado, ya que poseían una dureza y resistencia al desgaste superiores, incluso a elevadas temperaturas, a las de los aceros. Actualmente, los carburos cementados se utilizan sobre todo para el corte y conformado de metales, la minería, y componentes susceptibles de padecer un desgaste excesivo [5].

Algunas de las aplicaciones industriales más comunes de los metales duros son las siguientes [5,6,8]:

- Martillos, cilindros, pistones. Estos elementos trabajan bajo condiciones en las que los metales duros tienen muy buena respuesta: suficiente estabilidad química frente al medio que los envuelve, buen acabado superficial de manera que se reduzca el desgaste, alta resistencia a compresión, poca deformación bajo esfuerzos mecánicos, y larga vida.
- Pistones de control y cilindros: los cuales trabajan bajo esfuerzos alrededor de los 100 MPa siguiendo un movimiento oscilatorio, de modo que están sujetos a un desgaste erosivo considerable.
- Válvulas: piezas expuestas a corrientes a gran velocidad que producen un desgaste erosivo, y también corrosivo.
- Herramientas para la producción y el procesamiento de plásticos y sustancias cerámicas: en las que durante el granulado, el efecto corrosivo y el desgaste abrasivo puede llegar a reducir considerablemente la vida de las herramientas.
- Herramientas para pulverización: donde el contacto directo entre las sustancias que hay que pulverizar y las herramientas utilizadas provoca el desgaste de las superficies en contacto.

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

- Discos de fricción y cojinetes: los cuales se ven expuestos a diminutas partículas en suspensión en medios agresivos, que en contacto con superficies blandas pueden provocar procesos de corrosión. Además, los residuos creados pueden penetrar en las cavidades, provocando sobrecarga de los puntos en contacto.

2.2.1 Sistema WC-Co

El WC-Co es un material tipo cermet, compuesto por partículas cerámicas de WC embebidas en la matriz metálica de cobalto. Los granos de WC son los que aportan dureza y resistencia al desgaste, mientras que la matriz de cobalto aporta tenacidad al conjunto.

Las excelentes propiedades de los materiales de WC-Co a temperaturas por debajo del punto de fusión del cobalto fueron descubiertas a principios de los años 20. El WC no se puede obtener en forma pura desde la fusión porque descompone peritéticamente, tal y como se puede ver en el diagrama de fases de W-C en la Figura 2.1. Históricamente, la obtención de WC-Co se lleva a cabo a partir de minerales como la *scheelita* (CaWO_4) o la *wolframita* (Fe,Mn-WO_4) [9], que mediante procesos metalúrgicos, se transforman en paratungstato de amonio ($\text{ATP}-(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 5(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o en ácido túngstico ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

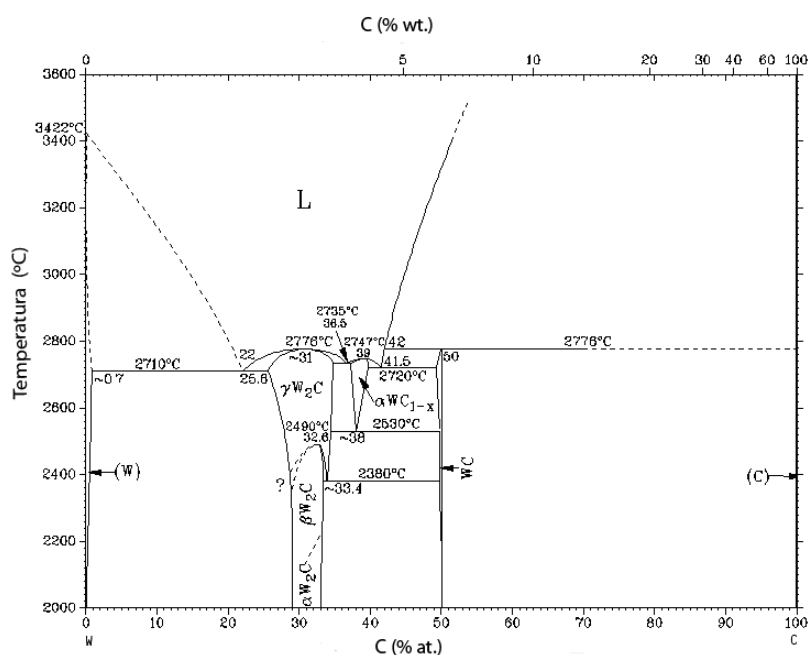


Figura 2.1. Diagrama de fases de W-C.

La secuencia de reacciones para la formación de compuestos de WC-Co se puede clasificar típicamente en 2 grupos, el primero correspondiente a la etapa de reducción, y el segundo correspondiente a la etapa de carburización. La etapa de reducción es relativamente simple y envuelve la continua descomposición o reducción del material de inicio. La secuencia de reacciones en la etapa de carburización es más complicada, como se puede ver en el diagrama de fases ternario para W-C-Co a 1400 °C [11], que presenta nueve fases distintas (Figura 2.2).

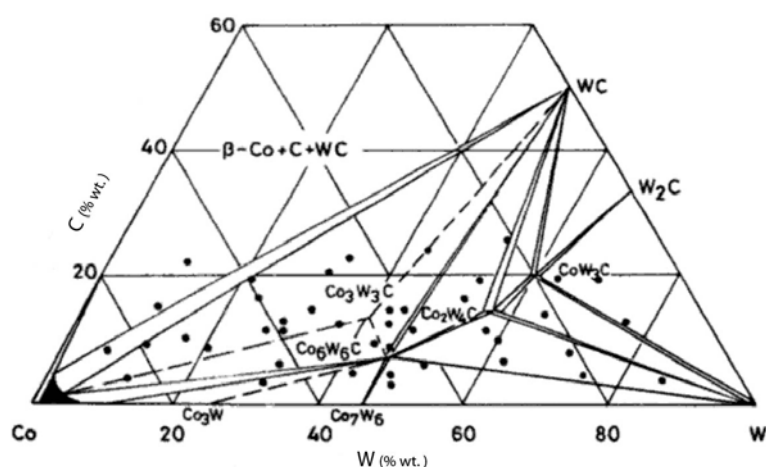


Figura 2.2. Diagrama ternario de W-Co-C a 1000 °C

El diagrama binario W-C indica también que el campo de estabilidad de la fase WC es muy pequeño (alrededor de un 6% en peso de C). Tanto la fase WC como la W_2C tienen estructura hexagonal compacta (HC), mientras que el cobalto por debajo de unos 430 °C presenta estructura HC y por encima de ésta, cúbica centrada en caras (CCC) [10].

La complejidad de este diagrama es debida a que el cobalto tiene capacidad de disolver grandes cantidades de C y W a elevada temperatura. Se puede observar en el diagrama la presencia de las denominadas fases η (Co_6W_6C y Co_3W_3C), el carburo de tungsteno (W_2C) y la fase intermedia μ (Co_7W_6). Tanto la fase Co_3W_3C como la W_2C son metaestables por debajo de 1100 °C. Es evidente que diferentes materias primas para la síntesis de compuestos de WC-Co pueden llevar a tener diferentes secuencias de reacciones en cada una de las etapas del proceso. El control del proceso, por tanto, será imprescindible para la supresión de fases no deseadas. Por ejemplo, un exceso de C durante la síntesis producirá residuos en forma de finas partículas de grafito, mientras



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

que un defecto de carbono producirá fases η causantes de pérdida de ductilidad y tenacidad a fractura del WC-Co [12].

Habitualmente, el WO_3 y el C (grafito) son las materias primas utilizadas por los métodos convencionales para la producción de compuestos micrométricos de WC-Co. El WO_3 se reduce inicialmente en una atmósfera de hidrógeno, seguida de una carburización, a alta temperatura (1350-1600 °C), del polvo de W con el grafito para formar WC por reacción exotérmica. El WC obtenido entonces es mezclado con polvo de Co y molido hasta formar una mezcla uniforme de WC-Co.

Los polvos nanoestructurados pueden ser sintetizados usando un gran número de técnicas. De entre ellas, varias técnicas termoquímicas [13-18] y de molienda mecánica [19-22] han sido empleadas con éxito para sintetizar polvo nanoestructurado de WC-Co en grandes cantidades, obteniendo tamaños de grano menores a 100 nm.

Dentro del procesado termoquímico, un método patentado llamado *Spray Conversión Processing (SCP)* se utiliza extensivamente para generar polvo nanoestructurado de WC-Co [21,23,24]. Este método usa como materiales de partida soluciones acuosas homogéneas de sales de los elementos constituyentes (metaltungstato de amonio y nitrato de cobalto). Esta solución acuosa es atomizada para desarrollar un polvo precursor amorfo que pasa por un proceso de conversión termoquímica (pirólisis, reducción y carburización) para obtener el polvo final nanoestructurado.

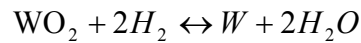
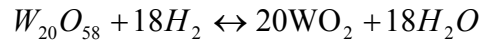
En la aleación mecánica (*Mechanical Alloying*) se utilizan polvos elementales de W, Co y C grafito como materiales de inicio, siendo una ruta alternativa para la síntesis de WC-Co nanoestructurado. Típicamente consiste en moler estos polvos a temperatura ambiente, seguido de un procesado en caliente del polvo molido.

Recientemente, se utiliza otro proceso que integra activación mecánica y térmica del polvo (*IMTA*), ya que permite mayores escalas de producción de nanocompuestos de WC-Co. Este proceso consiste en activar mecánicamente los reactivos a temperatura ambiente a través de molienda de alta energía (activación mecánica), completando la reacción de síntesis a altas temperaturas (activación térmica). El polvo nanoestructurado de WC-Co se sintetiza vía *IMTA* usando WO_3 , CoO y C grafito como materiales de partida. La reacción de síntesis se lleva a cabo a menores temperaturas y tiempos que las

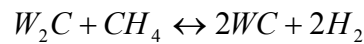
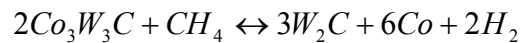
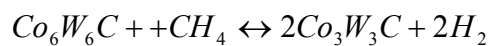
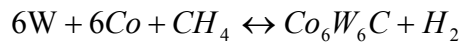


convencionales reducciones carbotérmicas, con lo que es más fácil obtener estructuras nanocristalinas en mayores cantidades. Los polvos de WO_3 , CoO y C mecánicamente activados son expuestos a temperatura en una mezcla de gases de Ar/H_2 , dando lugar a una primera secuencia de reacciones de reducción y la consiguiente secuencia de reacciones de carburización para llegar finalmente al nanocompuesto de $WC-Co$.

En una primera etapa de reducción, el CoO se reduce a Co a $450\text{ }^{\circ}C$, mientras que la reducción del WO_3 a W se completa a $650^{\circ}C$ mediante formación de óxidos intermedios, como se puede observar en el siguiente mecanismo de reacciones [16]:



Las reacciones de carburización tienen lugar a $750\text{ }^{\circ}C$ en atmósfera rica en hidrógeno según la siguiente ruta:



El metano es el componente dominante de la fase gaseosa al reaccionar el grafito con el hidrógeno a las temperaturas de trabajo. Al haber presencia de Co , W y C se producen tanto fases η como carburo de di-tungsteno hasta la formación final del WC nanométrico. La ruta de carburización se podría plasmar en el diagrama de equilibrio ternario de la Figura 2.3:

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

No existen en la literatura diagramas de equilibrio ternarios de W-Co-C por debajo de 1000 °C, y aunque hay algunas fases como el Co_3W que no aparecen en el diagrama de equilibrio ternario a 1400 °C, el diagrama binario W-Co [25] muestra que la fase Co_3W es estable por debajo de 1093 °C y puede estar en equilibrio con la fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ [16].

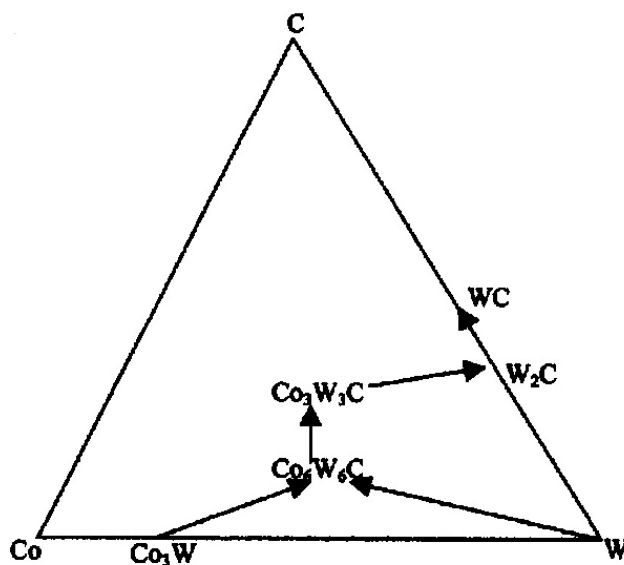


Figura 2.3. Ruta de carburización en el proceso IMTA.

Finalmente, el molido mecánico con bolas de alta energía (*High energy ball milling*) [21,22] es la alternativa actual de molienda mecánica al IMTA, es un proceso aplicable a gran variedad de materiales y de menor coste que el anterior, que también permite una elevada producción. Variando las condiciones de molienda, los tamaños de WC se pueden ajustar al deseado, aunque la pureza final del polvo no es tan elevada.

2.2.2 Recubrimientos de Metal Duro

Un metal duro con aplicación en trabajos de corte y forja deben tener una superficie resistente a la abrasión y un sustrato con la tenacidad adecuada. La función de la región resistente, cercana a la superficie, y de la región interior tenaz es diferente.

La necesidad de obtener herramientas con distintas combinaciones de propiedades en su estructura ha conducido a la obtención de recubrimientos de metal duro. Estos recubrimientos mejoran la resistencia al desgaste de las piezas y alargan su vida útil al menos 2 o 3 veces [6].



Los substratos sobre los que se lleva a cabo el recubrimiento pueden ser de diferentes tipos: aceros, aleaciones de titanio, zirconio, aluminio, etc. Los metales duros más utilizados como recubrimientos son WC-Co y TiC. Los primeros recubrimientos consistieron en partículas de TiC depositadas por CVD (Chemical Vapour Deposition), las cuales incrementaron substancialmente la vida útil de las piezas.

Los recubrimientos modernos son depositados por una gran variedad de técnicas, entre las que se encuentran, entre otras, además de la técnica de CVD (Chemical Vapour Deposition), la técnica PVD (Physical Vapour Deposition) y la proyección térmica (Thermal Spray), y están compuestos por una capa (recubrimientos monocapa) o por varias capas individuales (recubrimientos multicapa).

- *CVD (Deposición Química en fase Vapor)*

Esta técnica se emplea desde 1969 en recubrimientos para herramientas. Los recubrimientos tienen un espesor entre 5 y 400 μm , y suelen estar compuestos por una sola capa de TiC o por múltiples capas de una combinación de TiC, TiCN y TiN.

Las altas temperaturas empleadas en esta técnica (900-1100 °C) aseguran una buena adhesión del metal duro al substrato, sin embargo, las tensiones de origen térmico pueden afectar de forma negativa al material debido a la diferencia de coeficientes de dilatación entre la capa depositada y el substrato. Además, debido a la temperatura se favorece la formación de fases frágiles.

- *PVD (Deposición Física en fase Vapor)*

Con esta técnica suelen recubrirse aceros de alta velocidad con TiN. Esta técnica emplea temperaturas mucho menores que la técnica anterior (500 °C), con lo que se disminuyen las tensiones de origen térmico y la aparición de fases frágiles durante el proceso [26].

- *Proyección térmica*

La proyección térmica, es un término genérico utilizado para designar diferentes técnicas en las cuales el depósito de un recubrimiento se lleva a cabo a partir de un material (metal, cerámico, polímero, etc., en forma de polvo, alambre o varilla), que es

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

fundido (total o parcialmente) y proyectado en microgotas hacia el sustrato con una alta energía, mediante un proceso de activación térmica [27].

2.3 PROYECCIÓN TÉRMICA

La proyección térmica representa un conjunto de tecnologías que consiste en la deposición de recubrimientos para mejorar las propiedades superficiales necesitadas en piezas. Éste es un método efectivo y económico de mejora de las propiedades de estos materiales y encuentra una amplia aplicación industrial ya que el resultado final es una pieza con alto valor añadido y buenas propiedades para la aplicación requerida.

Los procesos de *Proyección Térmica* son una familia de procesos que usan energía térmica generada por métodos químicos (combustión) o eléctricos (arco y plasma) para fundir y acelerar las finas partículas del material utilizado para recubrir, que se encuentra inicialmente en forma de polvo, alambre o varilla, a velocidades en el rango de $50\text{-}1000\text{ ms}^{-1}$. Las altas velocidades y temperatura adquiridas hacen que al impactar contra la superficie, las partículas sufran una importante deformación, produciendo finas capas o láminas, comúnmente llamadas *splats*, las cuales se conforman y adhieren a la superficie del sustrato. Estas láminas sufren un proceso de enfriamiento muy rápido (p.e. 10^6 Ks^{-1} para metales), acumulándose, partícula a partícula solidificando y formando recubrimientos de gran homogeneidad y grano fino formando los splats de proyección (Figura 2.4) [28].

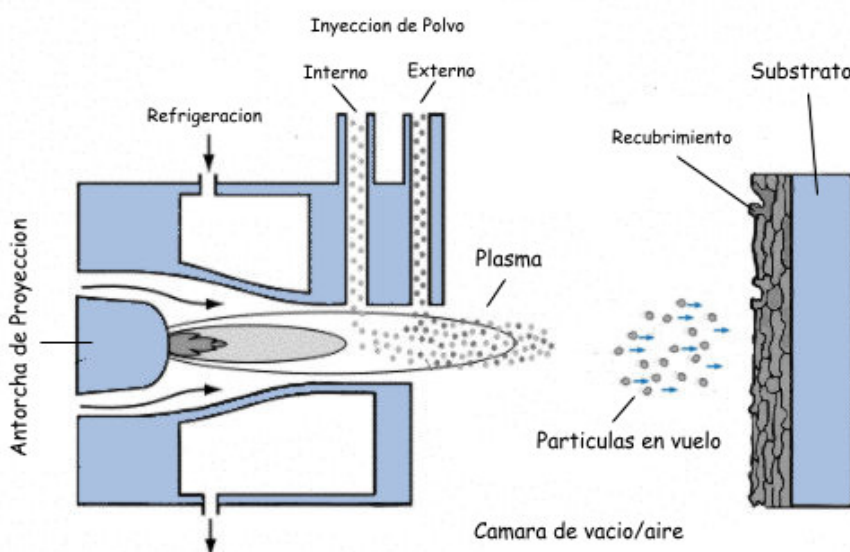


Figura 2.4. Esquema del proceso de proyección térmica

Entre las ventajas de la técnica de proyección térmica hay que citar la amplia variedad de materiales que pueden ser depositados, potencialmente, cualquier material que no se descomponga antes de la fusión. Éste es el caso de los materiales refractarios, como la alúmina y la zircona empleadas como barreras térmicas. En sentido opuesto, uno de los inconvenientes, es la direccionalidad en la trayectoria de las partículas fundidas, lo cual dificulta el recubrimiento uniforme en piezas tridimensionales. Debido a ello, los depósitos se obtienen después de varias pasadas de la pistola o antorcha de plasma sobre la superficie a recubrir. Las pequeñas gotas fundidas impactan sobre la superficie a recubrir y solidifican sobre ella (Figura 2.5).

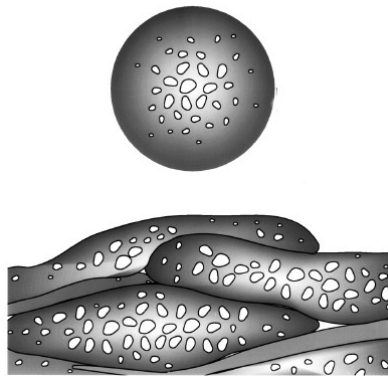


Figura 2.5. Formación del recubrimiento a partir de los splats de proyección.

El mecanismo de enlace del recubrimiento sobre la superficie del sustrato no está totalmente determinado, aunque se cree que es debido principalmente al anclaje mecánico de las partículas que solidifican sobre las rugosidades superficiales de dicho sustrato, siempre y cuando no se emplee un tratamiento térmico de fusión o difusión suplementario. Por tanto, la mayoría de los recubrimientos fabricados mediante proyección térmica requieren una cierta rugosidad superficial del sustrato para que la unión sea adecuada. También existe enlace químico (interdifusión) en algunos sistemas recubrimiento sustrato, hecho que se ve favorecido cuando la elevada velocidad de impacto de las partículas rompe algún tipo de película y/o capa, tanto del polvo como del sustrato, que pudiera impedir esta unión. Cuando la superficie del sustrato está extremadamente limpia y no se produce un grado de oxidación significativo durante el proceso de deposición pueden aparecer interacciones de Van der Waals entre recubrimiento y sustrato.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Actualmente en la industria la utilización de materiales revestidos por proyección térmica (en particular de WC-Co) se encuentra en constante aumento, debido a sus propiedades tribológicas especialmente en la industria aeronáutica, automoción, textil y papelera, entre otras [28-30].

2.3.1 Proyección Térmica de Alta Velocidad HVOF

Con objeto de aumentar la velocidad en los procesos de proyección térmica, se han desarrollado nuevas técnicas basadas en la combustión a presiones muy elevadas. Los recubrimientos obtenidos por la técnica HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), son ampliamente utilizados y se caracterizan por su alta densidad, dureza y excelente resistencia al desgaste. Estas propiedades son el resultado de una excelente adherencia del recubrimiento al sustrato, una buena cohesión y una baja tendencia a formar fases frágiles durante el proceso de deposición.

La proyección térmica de alta velocidad (HVOF) se aplica en materiales sensibles a sufrir degradación, ya que las temperaturas alcanzadas son de un rango moderado y la velocidad que imprime a las partículas es muy elevada comparándola con las demás técnicas de proyección térmica. Esta técnica se basa en la fusión parcial o total de un polvo de proyección a través de una llama formada por la reacción de un carburante con un agente comburente, que es acelerado hacia un sustrato en el que queda adherido.

La velocidad de las partículas proyectadas se sitúa en rangos de 450-900 m s⁻¹ y la temperatura de partícula es del orden de 1600 a 2100 °C, siendo la temperatura de llama de 2300 a 3000 °C.

Los equipos utilizados para la obtención de los recubrimientos son sistemas de proyección térmica de alta velocidad que suelen tener gas propileno o hidrógeno como combustible y se componen básicamente, además de la pistola de proyección, de una consola de control, una fuente de alimentación, un sistema de dosificación de gases, una tolva volumétrica para la alimentación del polvo y un sistema de refrigeración por agua.

Los diseños de las pistolas son diferentes, ya que cada gas se comporta de forma distinta en la combustión, pudiendo ser la alimentación del polvo en los equipos utilizados axial o radial. El esquema general del diseño de los equipos utilizados para este tipo de

técnica se muestra en la Figura 2.6. La alimentación del polvo en la cámara de combustión en este caso es axial, en forma de suspensión en un gas portador (N_2).

En las pistolas de HVOF se pueden distinguir dos zonas dependiendo de la función de los gases: la zona de combustión, donde la función de los gases es la de obtener energía para el tratamiento térmico y cinético del polvo, y la zona de post-combustión, donde tienen lugar dichos tratamientos. La zona de combustión comprende la llamada cámara de combustión y la zona de post-combustión tiene lugar en el cañón.

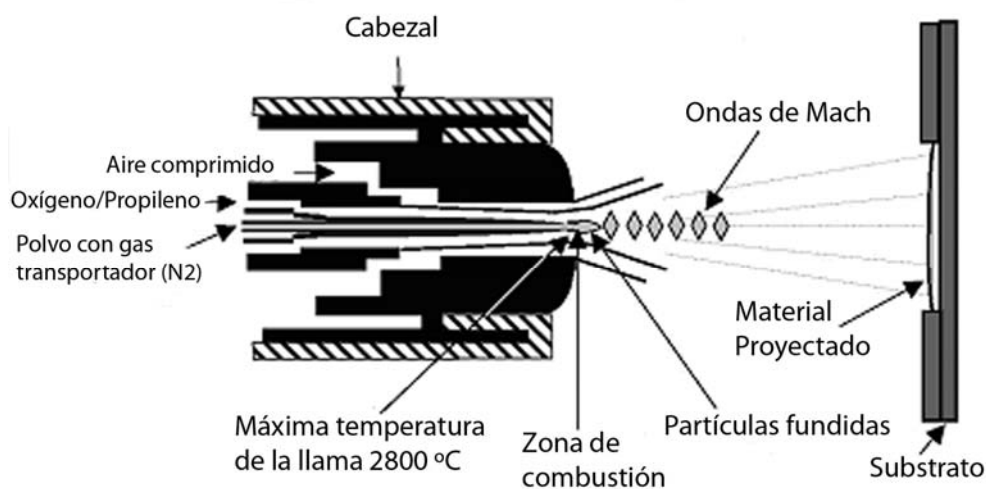


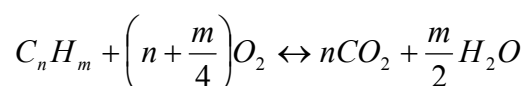
Figura 2.6. Esquema de una pistola de proyección de alta velocidad Diamond Jet Hybrid.

En la zona de combustión, el proceso más importante es la propia combustión. La cámara de combustión está situada en la conjunción de salida de los gases y el polvo de proyección, siendo el lugar donde se produce la deflagración y expansión de los gases. El inyector de polvo está situado de forma que el polvo es introducido axialmente en la cámara de combustión. La entrada de los gases se realiza separadamente dentro de la pistola, mezclándose justo antes de la cámara de combustión, donde se realiza la deflagración. Se utilizan propileno o hidrógeno como gases combustibles y oxígeno como gas comburente, así como aire comprimido para suministrar velocidad a las partículas, el cual hace aumentar la presión dentro de la cámara de combustión, consiguiendo un menor tiempo de residencia de las partículas de polvo dentro de ésta. El cañón, que está diseñado a modo de doble cono para proporcionar mayor velocidad y homogeneidad en el intercambio energético de las partículas, y la cámara de expansión,

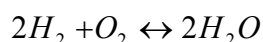
II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

están envueltos por un circuito de refrigeración por el que circula un caudal de agua que se mantiene a una temperatura de 25-30 °C.

La reacción que tiene lugar al utilizar propileno como combustible es la típica reacción combustión de un hidrocarburo:



Mientras que cuando se utiliza H_2 como combustible la reacción estequiométrica es:



La zona de post-combustión, zona del cañón, es la que le da a los gases la velocidad supersónica característica de la HVOF. A la salida del cañón, los gases tienen una presión mayor que la atmosférica y se expanden, produciéndose un efecto característico de los equipos de HVOF. Dicho efecto se manifiesta por la generación de sucesivas compresiones y depresiones llamadas ondas de Mach localizadas en la llama, dando origen a una morfología característica de esta técnica en forma de “diamantes”, tal y como se observa en la Figura 2.7.

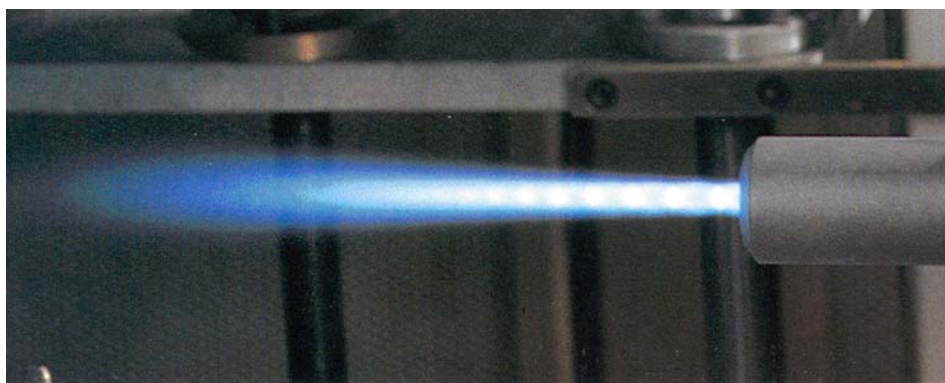


Figura 2.7. Imagen real de las ondas de Mach para un equipo de HVOF a la salida del cañón.

Las zonas más luminosas son aquellas donde se produce un aumento de temperatura y presión, mientras que las zonas más oscuras son características de depresión de los gases. Los cuerpos supersónicos (diamantes) se van reduciendo progresivamente hasta que los gases de proyección igualan su presión a la atmosférica y se desvanecen gradualmente [31].

Como equipos auxiliares se utiliza una tolva másica como alimentador de polvo. Su función es introducir el polvo dentro de la pistola a través de un flujo de nitrógeno como gas portador a una presión superior a la de la cámara de combustión, para así evitar el retroceso de la llama una vez se ha formado. Las tolvas se suelen encontrar situadas fuera de la cabina (Figura 2.8).

La tolva dispone de un microprocesador para poder programar la alimentación deseada y guardar en memoria unas condiciones de alimentación para un polvo determinado.

Todo el equipo se controla a través de la consola. En ésta se controla el encendido y apagado de la pistola y la alimentación, además de regular las presiones y flujos de los gases de entrada a la pistola. En la Figura 2.9 se muestra una imagen de la consola de control.



Figura 2.8. Imagen de la tolva de polvo.



Figura 2.9. Imagen de la consola de control.

2.3.2 Antecedentes del Sistema WC-Co en Proyección Térmica

Los materiales tipo cermet son ampliamente utilizados debido a que la gran dureza aportada por la fase cerámica combinada con la tenacidad que aporta al conjunto la fase cerámica hacen a estos materiales muy útiles en aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, porque combinan una gran resistencia frente a la abrasión, erosión, alta temperatura y atmósferas corrosivas [32]. Más concretamente, tanto en el WC-Co sinterizado como en los recubrimientos de WC-Co obtenidos por proyección térmica, la



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

dureza y la tenacidad del conjunto controlan la resistencia al desgaste de estos materiales, siendo utilizadas composiciones de cobalto entre el 12 y el 17% en peso.

La utilización de polvo nanoestructurado o nanopartículas, como materia prima para generar recubrimientos nanoestructurados, presenta nuevos desafíos así como nuevas oportunidades. El primero de los desafíos es proyectar las nanopartículas. Las nanopartículas individuales se adhieren a las paredes del sistema de alimentación y presentan mala fluidez debido a su baja masa y elevada área específica. Este hecho lleva a que no puedan ser proyectadas por la imposibilidad resultante de ser transportadas por un gas dentro de la llama de proyección y ser depositadas correctamente sobre el sustrato. Para superar este eslabón, será necesario reconstituir las nanopartículas individuales en partículas micrométricas proyectables mediante un proceso de aglomerado. El proceso de reconstitución consiste en realizar una atomización del líquido que contiene una mezcla de nanopartículas y enlazantes para producir un agregado de polvo, seguido de una posterior sinterización a temperaturas suficientes para eliminar el material de enlace y provocar pequeñas uniones entre nanopartículas, evitando en la medida de lo posible el crecimiento de grano en el polvo.

El segundo de los desafíos será retener el tamaño nanométrico durante el posterior procesamiento del polvo. Hay varios productores que adicionan al polvo nanoestructurado pequeñas cantidades de VC, TaC-VC o Cr_3C_2 [17,33] que actúan como inhibidores del crecimiento de los cristales de WC en procesos de densificación del polvo, pero en la proyección térmica no se aprecia este tipo de problemas de crecimiento de grano, sino por el contrario, se producen varias reacciones en el sistema WC-Co [34] que provocan su descomposición.

Existen varias técnicas habituales para la producción de polvo convencional de WC-Co para proyección térmica:

- *Sinterizado y cuarteado*: Las materias primas son mezcladas y sinterizadas en hornos bajo atmósfera controlada y el bloque sinterizado es posteriormente cuarteado, creándose un polvo denso pero con morfología muy irregular.
- *Aglomerado y sinterizado*: Una suspensión de polvo con un enlazante orgánico y un líquido es atomizada y secada en una cámara para formar partículas sólidas



aglomeradas, que posteriormente son sinterizadas para eliminar el enlazante orgánico, creándose un polvo esférico muy poroso.

- *Esferoidizado*: Los polvos aglomerados son procesados por un plasma, las partículas son parcialmente fundidas y se crea un polvo redondeado con superficies densas.

Mientras que en el caso del polvo nanoestructurado de WC-Co, es inevitable actualmente pasar por un proceso previo de aglomerado, con lo cual el polvo obtenido es redondeado, pero muy poroso, hecho poco interesante porque favorecerá la descomposición del polvo durante el proceso de proyección térmica.

Siguiendo el diseño de Taguchi [35], se han obtenido aglomerados con alta densidad y un mínimo crecimiento de grano de polvo cerámico, pero no de WC-Co. Este método incluye un nuevo paso de reprocesado mediante plasma, durante el cual el polvo es tratado térmicamente con un plasma y templado en aire.

Actualmente, se pueden encontrar en el mercado polvos bimodales de WC-Co, que consisten en una mezcla de partículas nanoestructuradas y partículas microestructuradas de WC-Co en varias proporciones [36]. Estos polvos son obtenidos también por un proceso de aglomerado y sinterizado.

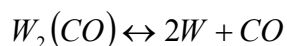
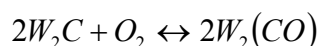
Hoy en día, la proyección térmica de alta velocidad (*HVOF*) destaca como una de las técnicas de proyección térmica mejor adaptada para conseguir recubrimientos con mejor adherencia al sustrato, mínima porosidad y menor descomposición de WC. Esta combinación de propiedades se atribuye a la reducción del tiempo de interacción polvo-llama debido a las velocidades hipersónicas de la llama, en conjunción con la menor temperatura del proceso.

Para obtener una buena relación microestructura-propiedad, el polvo proyectado debe depositarse sufriendo la menor descomposición posible en su trayecto hacia el sustrato [32,37]. Así, varios estudios han demostrado unas mejores propiedades de comportamiento frente al desgaste abrasivo y erosivo, así como mayor dureza y menor porosidad para recubrimientos obtenidos por alta velocidad (*HVOF*) comparados con recubrimientos proyectados por proyección térmica de plasma atmosférico (*APS*) [18,23,32,36,38-41].

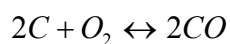


II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Estos estudios han determinado el alto grado de importancia que tienen los mecanismos de descomposición durante la proyección térmica, por lo que es de suma importancia conocer su origen para así poder minimizarlos. Generalmente, se consideran dos etapas fundamentales en la descomposición del polvo. La primera es la descarburización del WC, provocada por la temperatura y tiempo de estancia de la partícula en la llama. En esta primera etapa el WC descarburiza según las siguientes reacciones [37]:

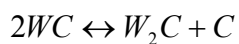


Cuanto mayor es la temperatura alcanzada por las partículas mayor es la descarburización. La oxidación de C a CO es la reacción más favorable a estas temperaturas [38], por lo que parte del C es eliminado por reacción con el O₂ de la llama. A partir de estas reacciones hay una pérdida de carbono en el recubrimiento asociada a su oxidación en la llama,

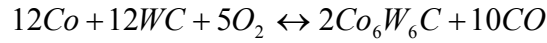
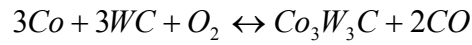
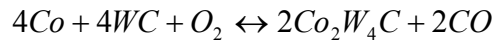


que puede ser mayor o menor según el contenido de oxígeno en la llama, la entrada de aire en ésta y el tipo de combustible utilizado.

En el interior de las partículas, en ausencia de oxígeno, los granos de WC se degradan de acuerdo con la siguiente reacción:



La segunda etapa en la descomposición del WC es la difusión de W y C dentro de la matriz de cobalto, debido a la gran reactividad de estos materiales como muestra el diagrama de fases ternario. La temperatura crece hasta que el Co funde (1500 °C). Una vez fundido, el WC se empieza a disolver rápidamente. De esta manera se produce una solución sólida amorfa/nanocrystalina supersaturada Co(W,C) y varias fases mixtas de carburos denominadas fases η (Co_xW_yC) según las reacciones:



La formación de W libre en las cercanías de los límites entre partículas fue localizada por Verdon et al. [42]. El W_2C se localiza alrededor de las partículas de WC, de forma que se produce un crecimiento epitaxial al ser ambas estructuras cristalinas hexagonales compactas. Durante la rápida solidificación de la partícula al impactar con el sustrato, la fase líquida de Co(W,C) solidifica en forma de matriz amorfa, que podrá evolucionar a fase nanocristalina debido a los recalentamientos sucesivos producidos por la deposición de nuevas capas. En la Figura 2.10 se recoge una micrografía en sección transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se aprecian las diferentes fases obtenidas.

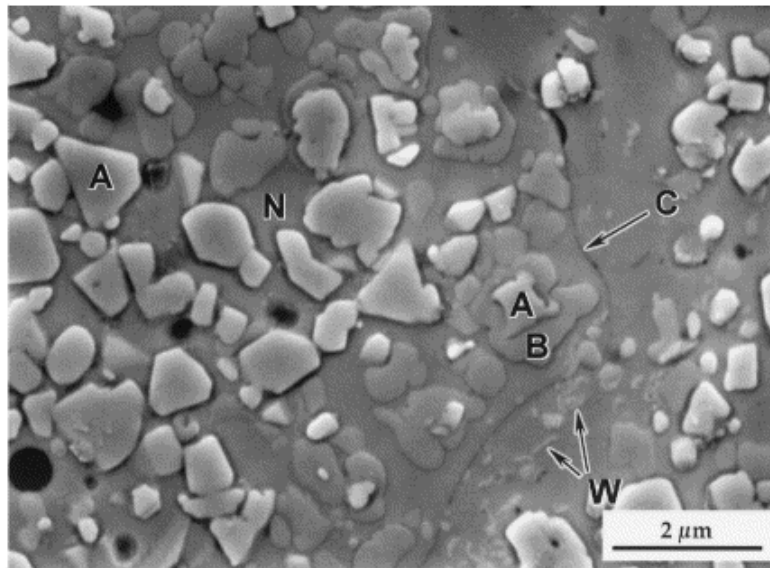


Figura 2.10. Micrografía de SEM de un recubrimiento en el que se pueden apreciar varios tipos de estructuras: WC (A), W_2C alrededor cristales de WC (D), matriz amorfa (N), precipitados de W (W) y límites entre partículas (C) [42].

Así pues, todas estas reacciones están condicionadas por los parámetros de proyección utilizados y son más intensas en el polvo nanoestructurado debido principalmente a que este tipo de polvo presenta mayor área específica de la fase WC, resultando en un aumento de la cinética de la descomposición al ser mayor su interacción con la llama de proyección.

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En cuanto a las propiedades de los materiales nanoestructurados de WC-Co, se puede decir que, tanto en materiales sinterizados como en recubrimientos, el endurecimiento por límite de grano es una de las mejoras obtenidas a partir de la reducción de tamaño a escala nanométrica. Con esta reducción, la multiplicación y movilidad de las dislocaciones queda obstaculizada, aumentando la dureza de los nanomateriales según la relación de *Hall-Petch*:

$$H = H_0 + k_0 d^{-1/2}$$

donde H_0 y k_0 son constantes intrínsecas del material y d es el tamaño de grano.

Este efecto es especialmente prominente para tamaños de grano de varias decenas de nanómetros, como se puede comprobar en la Figura 2.11. En el sistema WC-Co, los mecanismos de formación tanto de dislocaciones como de límites de grano contribuyen a aumentar la dureza de estos materiales. El gran número de átomos que residen en los límites de grano hacen aumentar además la tenacidad del material [43,44].

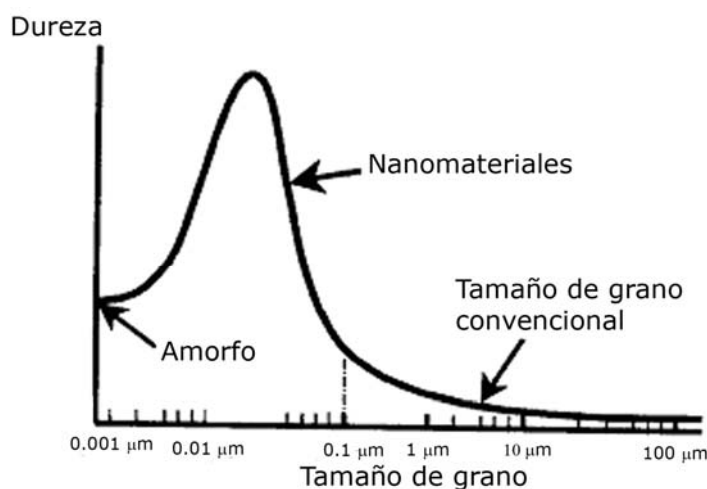


Figura 2.11. Evolución de la dureza de un material en función del tamaño de grano.

Han sido muchos los estudios que han evaluado las propiedades del sistema WC-Co, tanto en materiales sinterizados [23,45,46] como en recubrimientos [21,23,40,47,48-50]. Si bien los compuestos sinterizados nanoestructurados de WC-Co presentan mayores valores de resistencia al desgaste abrasivo [23,51,52], los recubrimientos nanoestructurados obtenidos por proyección térmica muestran resistencias muy pobres a este tipo de desgaste [15,21,39]. Como consecuencia, varios investigadores [50,53-55]



coinciden en la necesidad de una optimización de los parámetros de proyección para este tipo de polvo.

El sistema WC-Co no está pensado para aplicaciones que requieran una elevada resistencia a la corrosión, ya que para estas aplicaciones se pueden utilizar otro tipo de cermets como es el $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Sin embargo, habrá aplicaciones que requieran una gran resistencia al desgaste en atmósferas ligeramente corrosivas, con lo que esta propiedad no se puede menospreciar. Para el sistema WC-Co, la resistencia a la corrosión viene limitada por la reactividad de la matriz de cobalto en entornos químicamente agresivos, que es disuelto por los electrolitos y dejan sin anclaje a los carburos, fácilmente eliminables frente al más mínimo esfuerzo externo. Además, una selección inadecuada de las condiciones de proyección puede provocar la aparición de porosidad, microgrietas y microtúneles que permitan un paso directo del electrolito hasta alcanzar el sustrato, efecto que se traducirá en descohesión y eliminación del recubrimiento, provocando el fallo de la pieza en servicio.

No hay estudios en la literatura de resistencia frente a la corrosión en cuanto a recubrimientos nanoestructurados se refiere, aunque Shipway et al. [56] han comparado la resistencia a tribocorrosión de recubrimientos convencionales obtenidos por proyección térmica con materiales sinterizados, obteniéndose resultados parecidos para ambos compuestos. Otros investigadores también han estudiado el proceso de corrosión de recubrimientos convencionales obtenidos por proyección térmica de alta velocidad a partir de varias composiciones [57-59].

2.3.3 Tratamientos Post-Spray

Los tratamientos post-spray han sido ampliamente reconocidos en las últimas décadas como uno de los factores clave para mejorar la calidad de los recubrimientos proyectados [60], puesto que ésta depende tanto o más de los tratamientos pre-spray y post-spray como del proceso de proyección en sí mismo [61]. Como consecuencia de esto, al tiempo que se han desarrollado y aplicado nuevas técnicas como el Spark Plasma Sintering (SPS) [62] o tratamientos con láser [63], se han encontrado nuevas aplicaciones para las técnicas ya conocidas [60].



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Los diferentes tipos de tratamientos post-spray se pueden clasificar en tres grandes grupos [61]:

- Tratamientos de Impregnación: Se utilizan para sellar la “porosidad abierta” generada en los recubrimientos proyectados. Se utilizan líquidos que penetran por capilaridad en los poros y solidifican posteriormente. Este método puede ir acompañado de un tratamiento térmico que favorece la difusión del líquido impregnado y la homogeneización de la microestructura. Existen diferentes métodos en función de la presión utilizada y que se eligen en función del componente, de la profundidad de penetración requerida y de las propiedades del líquido sellante.
- Tratamientos de Acabado: Son las operaciones de acabado final de la pieza (tolerancias dimensionales y rugosidad superficial) y son requeridas para multitud de aplicaciones industriales. Engloban operaciones tales como desbaste y pulido.
- Tratamientos Térmicos: Son aquellos que implican el calentamiento de las piezas para mejorar las propiedades de los recubrimientos proyectados. Pueden incluir la aplicación de presión o no. Se consiguen mejorar las propiedades de los recubrimientos por densificación y modificación de su microestructura.

Aunque la porosidad de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica es típicamente menor a un 5% en volumen, existen partículas sin fundir o parcialmente fundidas y fases metaestables y oxidadas entre los splats. La retención de partículas (no fundidas o resolidificadas) puede llevar a una disminución en la resistencia (cohesión) del depósito, especialmente en el caso de materiales sin tratamientos térmicos posteriores [28]. Para aumentar la resistencia de los recubrimientos y su densidad, se necesitan tratamientos térmicos. Las bajas resistencias de los recubrimientos están relacionadas con la limitada difusión inter-splat y el limitado crecimiento de grano durante el proceso de solidificación característico de la técnica. El factor principal que limita la adhesión y cohesión del recubrimiento es la tensión residual que resulta de la solidificación de los splats [28,64,65].

Los tratamientos térmicos en recubrimientos proyectados se pueden realizar de diferentes maneras [60]:

- a) Calentamiento electromagnético
- b) Tratamientos térmicos en horno
- c) HIP (Presión Isostática en Caliente)
- d) Tratamientos con llama

a) Calentamiento electromagnético

Dentro de este grupo se engloban diferentes técnicas clasificadas en función de la fuente de energía: Spark Plasma Sintering, microondas, láser y haz de electrones. Las técnicas de Spark Plasma Sintering (SPS) y láser son las más novedosas, importantes y versátiles, dentro de este grupo, debido a sus buenos resultados para todo tipo de recubrimientos.

a.1) Spark Plasma Sintering: Es un proceso de densificación de materiales porosos similar al método de presión en caliente. La muestra se introduce entre dos piezas de grafito al que se le aplican pulsos corriente eléctrica por medio de unos electrodos (Figura 2.12).

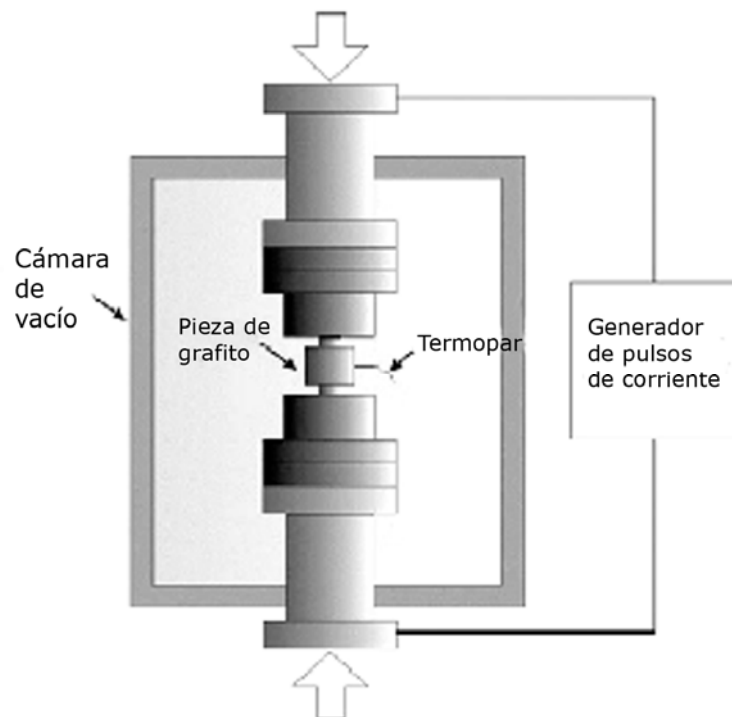


Figura 2.12. Esquema del Aparato del Spark Plasma Sintering.

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Los pulsos de corriente producen calentamiento y densificación de las muestras por efecto Joule. El campo eléctrico creado genera descargas (Spark plasma) en los poros, lo que promueve un calentamiento efectivo mientras que la conducción iónica calienta el interior del material a mayores temperaturas [66].

De forma adicional, la presión externa aplicada (hasta 50 MPa) origina la formación de “cuellos” en las áreas de contacto entre partículas y el crecimiento de estas zonas por deformación plástica durante el sinterizado [62].

Esta técnica lleva a la densificación y mejora de las propiedades mecánicas y metalúrgicas de los recubrimientos en sólo unos minutos debido a la alta velocidad de calentamiento ($\approx 102 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

La desventaja de esta técnica es que solo es aplicable a piezas de pequeño tamaño [60]. En la Tabla II se resumen los efectos obtenidos al aplicar esta técnica a diferentes tipos de recubrimientos:

Tabla II. Ejemplos de tratamientos de SPS sobre diferentes recubrimientos

Aplicación	Recubrimiento	Técnica de proyección	Temperatura [°C]	Modificaciones microestructurales	Ref.
Biomateriales	Hidroxiapatita	APS	500-800	Aumento de la cristalinidad	[67]
Pilas de combustible	YSZ	APS	1200-1500	Reducción de la porosidad desde el 11 al 3%; aumento de la conductividad térmica y eléctrica	[66]
Resistencia a la corrosión en caliente	Composites de $\text{M}_5\text{Si}_3+5\text{wt}\%\text{SiO}_2$	VPS	1100-1500	Alta resistencia a la oxidación a 1200-1400 °C	[68]
Desgaste	WC-Co	APS	800	Restauración de WC en algunas condiciones	[69]

El principal problema del tratamiento térmico con láser es la posibilidad de generar un alto número de microgrietas debidas a tensiones térmicas inducidas por la alta velocidad de calentamiento y enfriamiento [62,70].

b) Tratamientos en horno

Es el tipo de tratamiento térmico más ampliamente estudiado y utilizado debido a su simplicidad, sin embargo requiere largos tiempos que pueden originar nuevas fases en el material y reducir sus propiedades mecánicas [62].



Además si el sustrato y el recubrimiento tienen grandes diferencias entre sus coeficientes de expansión térmica pueden introducirse nuevas tensiones de tipo térmico durante el proceso de calentamiento, lo que hace que la temperatura de trabajo esté limitada [60].

Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del recubrimiento y del sustrato, un adecuado tratamiento térmico puede conseguir la densificación de los recubrimientos, la mejora de las propiedades mecánicas y adhesión (Tabla III).

Tabla III. Ejemplos de tratamientos térmicos en horno sobre diferentes recubrimientos

Recubrimiento	Técnica de proyección	Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	Atmósfera	Propiedades optimizadas	Ref.
Al ₂ O ₃	APS	1169-1593	0.5-4	Aire	Densificación	[71]
ZrO ₂	APS	1097-1597	1-36	Aire	Aumento del modulo de Young	[72]
YBa ₂ Cu ₃ O _x	APS	950 seguido de 400-5000	1-100 seguido de 24-36	Aire seguido de O ₂	Restablecimiento de las propiedades superconductoras	[73]
Barreras térmicas de ZrO ₂ y NiCoCrAlY	VPS para ZrO ₂ APS para NiCoCrAlY	1121	1	Aire	Formación de una capa de oxido (TGO) en la capa de enlace	[74]
Cu	VPS	797	-	H ₂	Mejora de la conductividad	[75]
Al ₂ O ₃	APS	500-590	4-50	N ₂	Endurecimiento del sustrato	[76]
NiCoCrAlY	VPS	1050	4	Vacío	Mejora de la adhesión del recubrimiento	[77]
Cr ₃ C ₂ -NiCr	HVAF/HVOF	900	2-30 días	Aire	Mejora la cohesión inter-splat y la resistencia a la erosión	[78]
Cr ₃ C ₂ -NiCr	HVOF	450-880	1-24	Aire	Aumento de la tenacidad y de la resistencia al desgaste	[79]
Co-111 Ni-700 Diamalloy 4006	HVOF	600	1	Aire	Mejora de la resistencia a corrosión	[80]
Ni-Cr	HVOF	800	300 ciclos de 30 min. de calentamiento y 10 min. de enfriamiento	Aire	Aumento de la adhesión del recubrimiento	[81]

c) HIP (Hot Isostatic Pressing)

El tratamiento térmico de prensado isostático en caliente consiste en la aplicación de alta temperatura (hasta 2000 °C) y alta presión (hasta 300 MPa) de manera uniforme en todas las direcciones [60,67]. Con este proceso se obtiene alta densificación y compactación de los recubrimientos, aumentando así sus propiedades mecánicas y frente a la corrosión, al tiempo que se mejora la adhesión al sustrato mediante mecanismos de difusión. Sin embargo, al igual que el tratamiento térmico en horno, los tiempos de permanencia a alta temperatura son largos, lo que puede producir la aparición de nuevas fases.

En este proceso (Figura 2.13), el material se introduce en una cápsula sellada herméticamente a la que se le aplica presión isostática a través de un fluido (argón) y se calienta a alta temperatura [67].

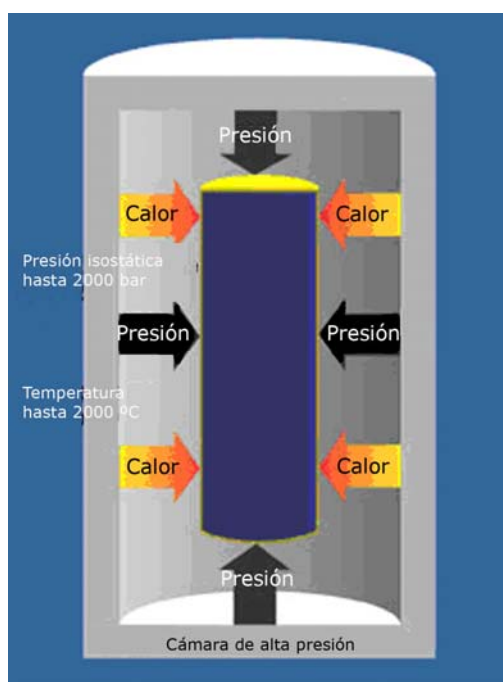


Figura 2.13. Esquema del proceso HIP

Este proceso tiene su mayor campo de aplicación en los recubrimientos cerámicos y cermets (Tabla IV).



Tabla IV. Ejemplos de tratamientos térmicos por presión hidrostática en caliente (HIP) de cerámicos, cermet y aleaciones

Recubrimiento	Técnica de proyección	Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	Presión [MPa]	Propiedades	Ref.
Al ₂ O ₃	APS	1097-1297	1-2	100-130	Aumento de la microdureza y de la resistencia a tensión Densificación, reducción del agrietamiento, recristalización de la fase	[83]
ZrO ₂ + 8Y ₂ O ₃ en NiAl	APS	1250	2	200 (Ar)	Reducción de la porosidad, aumento del tamaño de poro, mejora de la adhesión	[84]
Ti6Al4V+(20-80)HA	APS	900-1000	1	180	Restablecimiento de las propiedades superconductoras	[85]
Fe+20Cr+9Al+1.5Y	APS	-	-	-	Mejora de la resistencia a corrosión en caliente.	[86]
Ni+21.5Co+16.3Cr +0.1Al	VPS	900-1200	3	180-350	Homogeneización de la microdureza, aumento del límite elástico	[87]

2.3.3.1 Tratamientos Post-Spray en Recubrimientos WC-Co.

Como ya se ha visto en apartados anteriores, los recubrimientos obtenidos por proyección térmica del tipo WC-Co se caracterizan por su dureza y alta resistencia al desgaste. Para este tipo de recubrimientos se emplean fundamentalmente dos técnicas: HVOF y plasma, con las que se obtienen depósitos compactos, de buena calidad y a un coste aceptable para aplicaciones industriales. Sin embargo, la industria comienza a demandar el uso de recubrimientos tipo cermet como WC-Co en condiciones de desgaste cada vez más severas [82].

La calidad de los recubrimientos proyectados WC-Co se basa en su microestructura, porosidad y tensiones residuales. Así, modificando y optimizando estos tres parámetros se puede mejorar la calidad de los depósitos y su resistencia mecánica [88].



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Generalmente, es aceptado que la microestructura de los recubrimientos proyectados dependen en gran medida de la técnica de proyección y de los parámetros asociados a ésta como el tamaño de partícula, tipo de polvo, velocidad de proyección, etc. La fragilidad y la resistencia es debida a su estructura laminar, en donde las laminas no llegan a adherirse completamente unas a otras. Este hecho junto con la porosidad y las fases secundarias que se producen puntos de concentración de tensiones en la microestructura del recubrimiento que producen el fallo por delaminación [89].

Otro de los factores que influyen en la microestructura y que es inherente al proceso de proyección, es la descomposición y descarburación del WC, fase inestable a alta temperatura. Para la mayoría de las aplicaciones, la fase deseable, debido a su alta dureza y temperatura de fusión, es la fase WC. Sin embargo, las reacciones a alta temperatura durante el proceso de proyección y el rápido enfriamiento provocan la descomposición del WC en W_2C , $Co_xW_yC_z$ (fase η) y otras fases amorfas de C, Co y W que son perjudiciales para muchas aplicaciones [90,24].

No solo la microestructura influye en la resistencia del recubrimiento, las tensiones residuales que son generadas durante el proceso de proyección afectan de forma significativa a las propiedades del recubrimiento [27,82,91]. Las tensiones residuales aparecen durante el impacto, enfriamiento, solidificación y reacciones en estado sólido que tienen lugar entre los splats y el sustrato y entre los propios splats. Las tensiones aparecen debido a que los splats no son capaces de deformarse suficientemente para acomodar la deformación producida por la solidificación y enfriamiento. La diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento así como la geometría de la pieza influyen en la capacidad del sistema para deformarse y producir o relajar tensiones.

Como ya se ha expuesto en el apartado anterior, una de las vías para mejorar las propiedades de los recubrimientos WC-Co es la aplicación de tratamientos térmicos posteriormente al proceso de proyección utilizado. Aunque la bibliografía relativa a tratamientos térmicos post-spray en recubrimientos WC-Co es relativamente escasa, se ha demostrado la eficacia de éstos en la mejora de las propiedades microestructurales y mecánicas y la mejora de la resistencia al desgaste.



Los tratamientos térmicos realizados en hornos en atmósfera inerte, son los más utilizados industrialmente. Con este tipo de tratamientos se busca la recrystalización de la fase amorfa y la relajación de tensiones residuales.

El sistema WC-Co tiene dos reacciones exotérmicas a 660 °C y a 830 °C [92], que producen la recrystalización de la fase amorfa y formación de carburos complejos en la primera reacción y carburos complejos adicionales en la segunda [92,93].

Todos los estudios demuestran que los tratamientos térmicos aumentan la resistencia al desgaste y la dureza de los recubrimientos, debido a la recrystalización y formación de fases secundarias (fase η), obteniendo valores máximos entre 600 y 800 °C [88,90,92-94]. Steward et al. [88] evidenciaron la relajación de tensiones residuales, incluso a temperaturas de 250 °C, debidas a microagrietamiento del recubrimiento. Temperaturas mayores de 600 °C suponen, además, fenómenos de fluencia plástica y transformaciones de fase, tanto en el recubrimiento como en el sustrato, donde las tensiones medidas llegan a ser a compresión. En cuanto a la tenacidad de fractura, los autores reportan un valor máximo a 800 °C [90,94,95]. Las propiedades mecánicas y tribológicas disminuyen drásticamente cuando son aplicados tratamientos térmicos a temperaturas por encima de 900 °C [88,90,92-94].

El segundo tratamiento más importante, para este tipo de recubrimientos, es el tratamiento por presión isostática en caliente (HIP), este proceso que se utiliza habitualmente en materiales cerámicos, debido a la aplicación simultánea de temperatura y presión, produce densificación, cohesión inter-splat, adhesión al sustrato, cristalización de la fase amorfa, recrystalización y disminución de la porosidad [96]. Los tratamientos se suelen hacer en un rango de temperaturas mayor que los tratamientos térmicos convencionales, a partir de 850 °C y con aplicación de unos 100-150 MPa, durante 1h [96-98]. Con estas condiciones se producen reacciones de cristalización y formación de carburos complejos ya mencionadas en los tratamientos térmicos en horno. Adicionalmente se comprueba la disminución de la porosidad y las grietas de pequeño tamaño por colapso, y reacciones en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, así como la deformación plástica de la intercara [96,97]. Debido a efectos difusivos en esta zona, se produce la eliminación de la línea de unión sustrato/recubrimiento [99], interfases de difusión [96] y porosidad debida a efecto



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Kirkendall a altas temperaturas [99]. En todos los casos el tratamiento térmico de compresión isostática en caliente mejora la resistencia al desgaste de los recubrimientos, debido a la mejora de las propiedades obtenidas.

El más novedoso de los tratamientos térmicos realizados en recubrimientos WC-Co es el Spark Plasma Sintering. Este tratamiento se comenzó a utilizar debido a la posibilidad de restituir la fase WC descompuesta durante la descarburación que se produce durante el proceso de proyección. Esta técnica produce una atmósfera reductora que además, provee de los átomos de carbono necesarios para restituir los perdidos durante la descarburación. Los únicos estudios realizados hasta la fecha, utilizan una temperatura de 800 °C y unos 5 min. La carga utilizada es solamente de unos 10 MPa. Los resultados obtenidos indican una completa recuperación de la fase WC en la superficie, observándose cambios microestructurales, reducción de la porosidad y aumento de la dureza [100,101].



2.4 SOLDADURA POR DIFUSIÓN

Una definición bastante completa del concepto de soldadura por difusión es la del profesor Calvo et al. [102]: “La soldadura por difusión es un proceso en estado sólido por medio del cual se realiza la unión de dos o más materiales, de igual o distinta naturaleza, al poner en contacto sus superficies y someterlos a una elevada temperatura, aplicándoles una presión interfacial durante un intervalo de tiempo finito, debiendo ser la temperatura de soldadura inferior al punto de fusión de los materiales y la presión aplicada lo suficientemente baja para evitar que se produzca una deformación microscópica a gran escala”.

La soldadura por difusión se engloba dentro de los procesos de soldadura en estado sólido, que son aquellos donde la unión entre materiales se realiza a través de reacciones que se producen entre sólidos, teniendo en cuenta que dichas reacciones pueden dar lugar a la aparición de interfases líquidas. Además de la soldadura por difusión, otros procesos de soldeo en estado sólido son la soldadura por forja, por fricción, por explosión, ultrasonidos, presión isostática en caliente (HIP), entre otras [103].

Con respecto a estas técnicas, la soldadura por difusión se diferencia, fundamentalmente, en la combinación de las variables o parámetros de soldadura que la caracterizan. En la soldadura por difusión, la unión soldada se forma por medio de las reacciones que en estado sólido, se producen como consecuencia de la interdifusión de los elementos componentes de los materiales a unir. Por tanto, las condiciones del proceso han de ser tales que favorezcan los fenómenos asociados con la difusión.

Mediante la estimulación de los procesos difusivos es posible soldar materiales idénticos entre sí (soldadura homogénea) y metales diferentes o metales con otros materiales (soldadura heterogénea), como pueden ser cerámicos, con o sin el empleo de otros metales en forma de laminas (intermediarios), que se disponen en la intercara para favorecer la actuación de los mecanismos que propician la formación de la unión.

La soldadura por difusión es, en la actualidad, una de las técnicas de soldadura más competitivas a nivel industrial frente a los procedimientos tradicionales, especialmente en los sectores de tecnología sofisticada. Su incorporación al conformado superplástico para la fabricación de estructuras tipo sándwich en aeronáutica es, sin duda, la



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

aplicación industrial más importante. Además de en el sector aeronáutico y aeroespacial, la soldadura por difusión se utiliza en el sector nuclear, en la fabricación de materiales compuestos [102], en electrónica, en la industria del transporte y en la fabricación de intercambiadores de calor [104].

2.4.1 Parámetros del Proceso

De acuerdo con los términos de la definición propuesta, cuando se plantea la soldadura por difusión entre materiales hay que tener en cuenta temperatura, presión y tiempo, además del estado de las superficies a unir.

A estas variables de soldadura propiamente dichas, hay que añadir las particularidades o características de los materiales a unir, que constituyen los factores metalúrgicos que siempre se deben considerar. Derivado de un factor metalúrgico tan común como es la formación de capas oxidadas es la necesidad de operar en atmósfera protegida, lo que constituiría la sexta variable a considerar.

2.4.1.1 Temperatura

Es la variable más importante, dado que los procesos de difusión que dan lugar a la unión soldada son activados térmicamente y guardan una relación exponencial con la temperatura de tipo Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

siendo D el coeficiente de difusión, D_0 el factor de frecuencia que engloba todos los parámetros de tipo electrónico y cristalográfico del material, y Q la energía de activación para la difusión.

Por otra parte, la temperatura determina el estado final de la unión soldada, ya que gobierna los cambios de fase y otras transformaciones metalúrgicas.

La temperatura que se precisa o que se alcanza en el proceso debe ser, por definición, inferior al punto de fusión de los materiales a unir. Por término medio, en uniones homogéneas la temperatura de soldadura por difusión es del orden del 50-80% del punto de fusión del material base, o bien del material con menor punto de fusión cuando se



trata de uniones heterogéneas. A juicio de Westgate [105], este valor de temperatura es el óptimo para garantizar velocidades de difusión altas sin necesidad de aplicar presiones elevadas.

El calor aplicado sobre las superficies a unir debe distribuirse homogéneamente en la totalidad de la zona a soldar, lo que implica una velocidad de calentamiento controlada. Los sistemas calefactores más utilizados son los de inducción de alta frecuencia y los de resistencia directa por efecto Joule [105].

En general, para un mismo material o combinación de materiales, la resistencia mecánica de la unión mejora cuanto más alta es la temperatura, excepto en casos en se favorezca la formación de fases frágiles. Sin embargo, a la consecución de una mayor resistencia mecánica con el aumento de la temperatura se contrapone el crecimiento de grano, factor metalúrgico que tiende a debilitar la calidad mecánica de la unión en los materiales policristalinos.

2.4.1.2 Tiempo

El tiempo de soldadura guarda una relación normalmente complementaria con la temperatura: temperaturas elevadas operan en tiempos cortos, y temperaturas bajas operan en tiempos prolongados. El aumento del tiempo favorece el fenómeno difusivo, ya que el crecimiento de la distancia recorrida (δ) por un átomo que difunde es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo:

$$\delta \propto (Dt)^{1/2}$$

Por lo tanto, determinadas propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto o la ductilidad mejoran con el tiempo [106]. Sin embargo, si el tiempo de operación es extenso, se favorece el crecimiento de grano, fenómeno que se acrecienta cuando la temperatura es alta, de ahí que sean parámetros complementarios.

La soldadura por difusión se considera un proceso lento, de manera que es muy importante tener en cuenta las características metalúrgicas del material o materiales implicados con objeto definir con precisión el tiempo adecuado para obtener soldaduras con buenas propiedades mecánicas. El poder acotar el tiempo de soldadura también es



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

muy importante desde el punto de vista económico. Una técnica que reduce significativamente el tiempo de soldadura es el empleo de la técnica de soldadura por difusión dinámica en la que las variables de temperatura y presión no permanecen constantes durante el proceso. Este tipo de proceso será explicado con detenimiento en apartados posteriores.

Otro hecho que refleja Kazakov [106], es la importancia del ciclo de enfriamiento, si bien no se trata del tiempo de soldadura entendido como tal. Este investigador ha observado que se consiguen importantes mejoras en la resistencia a tracción de los aceros soldados por difusión cuanto más lento es el enfriamiento, es decir, cuanto mayor es el tiempo que permanece el conjunto soldado en el interior de la unidad experimental de soldadura.

2.4.1.3 Presión

Esta variable tiene una gran importancia práctica en el proceso global, sin embargo no es un factor fundamental desde el punto de vista de la difusión. En efecto, de acuerdo con Shewmon [107], la presión aplicada, sobre un material que experimenta difusión, disminuye el volumen libre que corresponde a las vacantes dejadas por los átomos que difunden, disminuyendo el coeficiente de difusión en la forma siguiente:

$$\left[\frac{\partial \ln(D / a_0^2 \nu)}{\partial P} \right]_T = -(V_{SD} / RT)$$

siendo a_0 el parámetro de red, ν la frecuencia de vibración y V_{SD} el volumen de activación, que se suma al volumen molar parcial de vacantes y el volumen molar parcial de estados activados.

La función principal de la presión en la soldadura por difusión es la de proporcionar la deformación necesaria para aumentar el área de contacto a nivel microscópico y romper las capas superficiales de impurezas y expelerlas fuera de la intercara de unión.

Por otro lado, la presión cumple un papel muy importante en la cinética de formación de las uniones soldadas, ya que contribuye decisivamente a la oclusión de los poros interfaciales. Una última función de la presión es su contribución a reducir la



temperatura de recristalización del material soldado, lo que supone un factor de aceleración del proceso de formación de la soldadura [108].

Westgate [105] apunta que, dado que no se precisa, ni es deseable una deformación muy elevada, la presión de soldadura ha de ser más bien baja (< 7 MPa), aunque pueden ser utilizadas presiones superiores. De la misma forma que ocurre con el tiempo, la presión debe considerarse en función de la temperatura de soldadura. Presiones con temperaturas altas proporcionan alta calidad mecánica en las uniones [106], pero deben compensarse para evitar la aparición de deformaciones macroscópicas elevadas por fluencia plástica.

Los sistemas de aplicación de presión son muy numerosos. Los sistemas hidráulicos son, probablemente los más versátiles y permiten una aplicación muy controlada. La presión aplicada mediante una carga gravitatoria sólo se aconseja para unir superficies de pequeñas dimensiones [105].

2.4.1.4 Estado Superficial

En opinión de Partridge [109], para unos valores de parámetros de proceso establecidos, la rugosidad superficial es, probablemente, la variable que más influye sobre la calidad de las uniones soldadas por difusión. Así mismo, influye directamente sobre el planteamiento del proceso de soldadura, ya que determina, en gran medida, la presión de aplicación y el tiempo óptimo de proceso [103].

La estructura de las superficies de los materiales metálicos comprende la rugosidad superficial, o asperezas de pequeña altura y longitud de onda, y la ondulación superficial, de mayor longitud de onda. Suele medirse y tenerse en cuenta exclusivamente la rugosidad superficial, mientras que la ondulación superficial solo es un factor a considerar cuando se sueldan grandes superficies.

2.4.1.5 Factores Metalúrgicos

Según Ureña [108], el factor metalúrgico que define en último término las propiedades mecánicas de la unión soldada, es la microestructura del material, que se ve afectada por el tratamiento térmico que implica todo procedimiento de soldadura.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Otros factores que pueden influir sobre el desarrollo y la calidad de las uniones soldadas por difusión son la porosidad por efecto Kirkendall y la formación de productos de reacción (intermetálicos, eutécticos, etc.). Este tipo de fenómenos metalúrgicos son más comunes en la soldadura heterogénea o ante la presencia de intermediarios de soldadura.

2.4.1.6 Atmósfera Protectora

Normalmente, es necesario proteger los materiales a soldar de la atmósfera ambiente, con objeto de prevenir tanto su oxidación superficial como la de al intercara de soldadura.

La protección se consigue mediante el empleo de atmósfera de vacío o gas inerte. Aunque a nivel industrial esta última es preferible por razones económicas, el empleo de vacío es a largo plazo más beneficioso, pues asegura uniones de mayor calidad.

2.4.2 Formación de Uniones Soldadas por Difusión

Para entender los procesos por los que tiene lugar la soldadura por difusión, es necesario conocer, en primer lugar, como se producen los enlaces en estado sólido.

A continuación se exponen brevemente las principales hipótesis que tratan de explicar la formación de estos enlaces, para luego intentar describir el modelo teórico más aceptado por la mayoría de los autores [106].

Hay que recordar que la soldadura por difusión, se desarrolla a alta temperatura y a valores de carga elevados para producir microdeformación plástica de las superficies que se quieren unir.

- *Hipótesis de película:* Según esta hipótesis, todo metal o aleación tiene la capacidad para unirse a otro metal o aleación, siempre y cuando se pongan en contacto superficies limpias, y se logre la aproximación suficiente entre ellas, de tal forma que se permita la interacción atómica. La diferencia en la soldabilidad de estos materiales, se debe a la presencia de películas en la superficie. Las propiedades físicas y mecánicas de estas películas (dureza, plasticidad, viscosidad, etc.), son las que, en mayor o menor grado, regulan la formación de enlaces en estado sólido entre ellos.



- *Hipótesis de recristalización:* Tiene a la recristalización como factor controlante en la formación de los enlaces. La deformación y la temperatura hacen que los átomos, presentes en la superficie de la red cristalina del material, migren hacia los límites de grano comunes a las dos superficies.
- *Hipótesis energética:* Para que un enlace se forme, debe sobrepasarse un umbral de energía de unión o adhesión. Este valor de energía depende de la distancia interatómica, cuanto menor es la distancia entre los átomos, menor será la energía necesaria para lograr el enlace entre ellos. Si se está produciendo una deformación plástica, se está disminuyendo las distancias interatómicas, disminuyendo así mismo la energía umbral de unión; la formación de enlaces entre los átomos está siendo favorecida.
- *Hipótesis de la dislocación:* La respuesta del material a la deformación plástica, es la emergencia de las dislocaciones a la superficie. Cuando esto se produce, aparecen "peldaños" de tamaño atómico en ella. La emergencia de estas dislocaciones reduce la resistencia del material a la deformación, siendo un factor clave para la formación de los enlaces entre los átomos superficiales de los materiales que entran en contacto.
- *Hipótesis electrónica:* Según ésta, la unión de las superficies es el resultado de la formación de una configuración electrónica estable alrededor de los átomos superficiales puestos en contacto.
- *Hipótesis difusiva:* La formación de enlaces entre las superficies en contacto, depende de la interdifusión de átomos a través de la masa del material. Las superficies metálicas tienen lugares vacantes (enlaces libres), que tienen capacidad de atrapar átomos, siempre y cuando se encuentren en su radio de atracción atómica. Un átomo libre es más energético que otro que esté ocupando un lugar en la red cristalina. Cuando un átomo libre encuentra un lugar vacante, va a tender a ocuparlo, para así estabilizar su contenido energético.

Obviamente, ninguna de las teorías expuestas anteriormente sería válida para explicar realmente la formación de estos enlaces, pero todas tienen que ser tenidas en cuenta para obtener un buen modelo de la soldadura por difusión.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Muchos autores han trabajado en la modelización de la soldadura por difusión y, por tanto, hay muchas teorías que intentan reproducir los resultados experimentales obtenidos. Son aceptados de forma general los fenómenos de la naturaleza fisicoquímica que intervienen durante la soldadura por difusión, que son: deformación plástica, flujo plástico y difusión.

Mediante estos tres procesos básicos, a partir de las superficies libres de rugosidad definida de los materiales, se forma un único material sin que el procedimiento de lugar a una merma significativa en las propiedades que del material se esperan. Es, precisamente, la geometría y naturaleza de las superficies libres iniciales el fundamento de toda la discusión y de todos los modelos propuestos.

Como anteriormente se comentó, el contacto entre las rugosidades produce poros u otros defectos que durante el proceso de soldadura deben desaparecer. Tal y como explican Pilling y Ridley [110], el emplazamiento de dos superficies resulta en un número finito de puntos de contacto y en la creación de un alineamiento plano de poros muy irregulares; si los puntos de contacto fueran “atómicamente limpio”, el enlace por difusión entre los átomos metálicos se produciría sin otro impedimento que no fuera termodinámico. En efecto, la mayor parte del tiempo requerido para el proceso de soldadura por difusión se gasta en aproximar entre sí aquellas superficies que no están dentro del diámetro atómico, siendo la presión el factor que acelera el acercamiento de las superficies.

En este contexto, el proceso de soldadura por difusión es aquel que lleva a las dos superficies implicadas a su contacto atómico, y es el proceso por el que se forma el enlace interatómico. Por tanto, el tiempo de soldadura por difusión es el que se requiere para conseguir un contacto 100% entre ambas superficies, asumiéndose que la soldadura (enlace) se formara instantáneamente en ese contacto.

De esta forma la eliminación de los poros interfaciales se produce mediante la concatenación de los mecanismos que a continuación se describen [110]:



1. Colapso plástico instantáneo

Al aplicar la presión de soldadura sobre los puntos de contacto entre ambas superficies, dichos puntos no son capaces de resistir tal tensión. Por tanto, el área de contacto se expande casi instantáneamente hasta que la tensión que actúa perpendicularmente al área de contacto se hace menor que la tensión del límite elástico (σ_y). Ese punto es el que se toma como inicial de soldadura por difusión, y en él la fracción de área soldada (f_a) estará dada por:

$$f_a = \frac{P}{\sigma_y}$$

Siendo P la presión externa aplicada.

2. Colapso plástico en función del tiempo

El aumento del área de contacto termina. La tensión dentro de la zona de contacto origina un flujo plástico por termofluencia convencional o superplasticidad. El flujo plástico impele al material hacia los poros, expandiéndose de nuevo hacia el área de contacto. La tensión en la región soldada decrece a medida que la fracción de área soldada aumenta, de manera que la velocidad de oclusión de poros tiende a desacelerarse (disminuye con el tiempo).

3. Difusión

Durante la aplicación de presión de soldadura, la intercara de contacto experimenta una tensión normal que da lugar, de acuerdo con la teoría termodinámica de la difusión [111], a una diferencia de potencial químico, en este caso entre la intercara y la superficie de los poros remanentes. El gradiente de potencial químico provoca la difusión entre los átomos desde la intercara de contacto hacia la superficie de los poros, disminuyendo el volumen de los mismos. La transferencia de materia puede tener lugar por la propia intercara, a través de la red cristalina (difusión en volumen) o por una superficie.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.4.3 Modelos

2.4.3.1 Modelos Fenomenológicos (térmicos)

Los estudios que dieron lugar al primer modelo fenomenológico de la soldadura por difusión corresponden a los de King y Owczarski [112], quienes investigaron la formación de uniones soldadas por difusión de titanio puro. Sus conclusiones llevan a proponer un modelo en tres etapas:

- a) Deformación de las asperezas superficiales para dar lugar a un área extensa de contacto.
- b) Eliminación de los poros durante el contacto entre los granos de ambas superficies, mediante la difusión de vacantes desde los poros, hacia los límites de grano, junto con la migración simultánea del plano de la intercara.
- c) Eliminación final de los poros remanentes en el interior de los granos mediante la difusión en volumen de las vacantes hacia los lugares de aniquilación.

Cuando se ponen en contacto las superficies a unir y comienza la aplicación de presión, el área de contacto entre las microrrugosidades, inicialmente pequeña (1% del área total), empieza a aumentar debido a que a la temperatura de trabajo, el límite elástico disminuye. El aumento del área de contacto aumenta aún más cuando se sobrepasa el límite elástico, produciéndose la deformación plástica (Figura 2.14 (a)).

Este aumento en el área de contacto, termina cuando la extensión de la superficie de contacto es lo suficientemente extensa para soportar las cargas aplicadas (la tensión en los bordes se hace menor que el límite elástico del material), comenzando a controlar el proceso los mecanismos de fluencia lenta (termofluencia). El resultado final es la formación de una superficie (intercara de soldadura) equivalente a un límite de grano de gran ángulo (Figura 2.14 (b)).

La intercara migra fuera de la orientación planar, simultáneamente a la eliminación de los huecos producidos en ésta. La difusión (preferentemente a través de los límites de grano) de los átomos hasta la superficie de los huecos es la responsable de su reducción. Así mismo, la reducción de estos huecos provoca la migración de los límites de grano,



siendo la fuerza impulsora del proceso la reducción del área de contacto (Figura 2.14(c)).

Por último, se eliminarán los huecos restantes, sobre todo los situados en el interior de los granos, mediante la difusión en volumen, es decir, intragranularmente hacia el hueco (Figura 2.14 (d)).

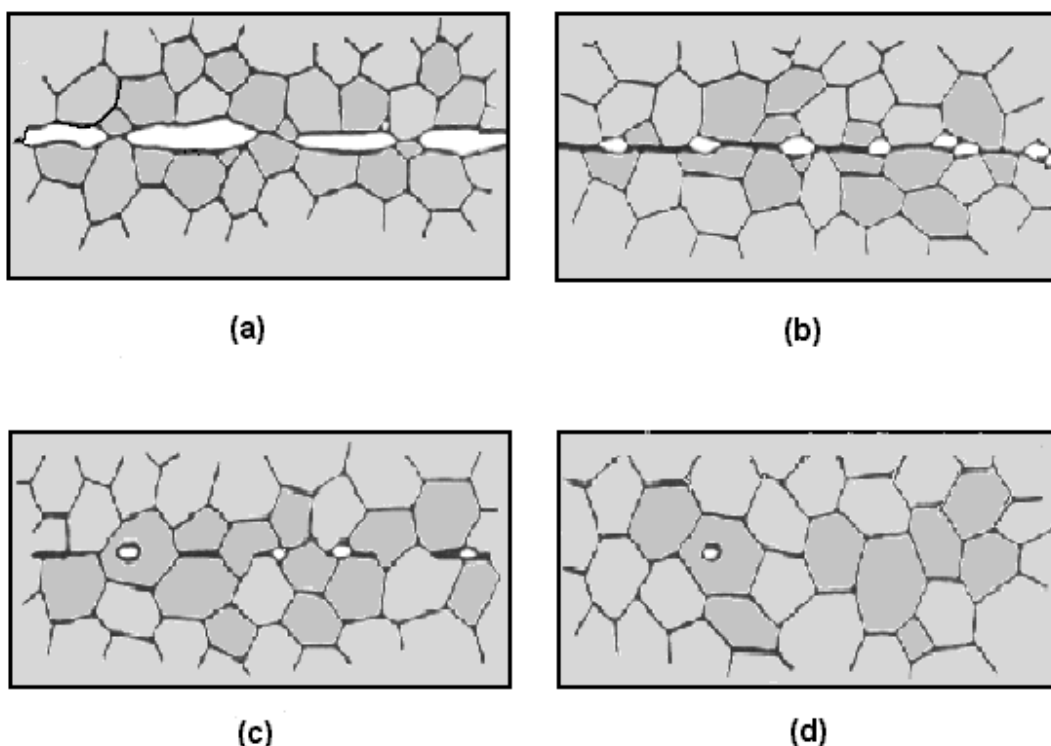


Figura 2.14. Etapas del proceso de soldadura por difusión.

Para King y Owczarski la temperatura es el factor fundamental de todo el proceso, siendo la presión y el tiempo dos factores secundarios, al igual que la rugosidad superficial. Por tanto, es un modelo claramente difusivo. Posteriormente, en un segundo trabajo [112], enfocaron su atención en la influencia de la presión, estableciendo que su presencia es necesaria exclusivamente durante la primera etapa, pudiendo retirarse después y evitar así posibles deformaciones macroscópicas, si bien es preciso determinar muy claramente la duración de esta primera etapa. La rugosidad superficial, por su parte, contribuiría también ajustando el tiempo global del proceso, ya que cuanto menor fuese su valor, menor sería el tiempo necesario para completar las primera etapa, y por ende, las dos restantes.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.4.3.2 Modelos Cinéticos

Las investigaciones posteriores se centraron en modelos cinéticos con el fin de proponer ecuaciones matemáticas con las que predecir el valor óptimo de los parámetros de operación o la calidad de las uniones, con independencia de los esquemas fenomenológicos que, en general, siguen las etapas del modelo de King y Owczarski. El establecimiento de las ecuaciones cinéticas para la soldadura por difusión es uno de los aspectos más estudiados y de más importancia a nivel industrial.

Los modelos coinciden en que la soldadura por difusión se produce como resultado de una acción combinada de mecanismos de flujo plástico, instantáneo o en función del tiempo (termofluencia), y de difusión, que conducen al colapso de los poros que se originan en la intercara de soldadura cuando las superficies a soldar alcanzan un contacto extenso. La importancia de los dos primeros, sobre todo de la fluencia, es esencial para la obtención de ese contacto superficial, a partir del cual los procesos difusivos contribuyen a producir la desaparición de la intercara de unión como tal.

Otra característica común es la importancia que se le otorga a la rugosidad superficial, cuya geometría constituye el punto de partida de los razonamientos que conducen al establecimiento de cada modelo.

Los primeros modelos [112-115] suponían intercaras de contacto de geometría poligonal (secciones triangulares) que se fueron modificando hacia configuraciones más próximas a la apariencia real de los poros interfaciales [116], que en la actualidad se estima lenticular [117,118]. La intercara de contacto representa la rugosidad de las superficies a soldar, sin embargo se ha demostrado que tan importante como la rugosidad superficial es la ondulación de las superficies.

Las consideraciones geométricas que imponen las diferentes configuraciones adoptadas, junto con el elevado número de parámetros a tener en cuenta, hacen que todos los modelos sean muy complejos desde el punto de vista de su expresión matemática. Sin embargo, dicha complejidad es indicativa de la proximidad del modelo al hecho real; a este respecto, otro factor asociado a la soldadura por difusión es la presencia de capas oxidadas y su influencia en la cinética de formación de la unión [119].



Todos los modelos han sido propuestos para uniones homogéneas, ya que los modelos para uniones de tipo heterogéneo se hacen más complicados.

a. Modelo de Hamilton

El primer intento para predecir el tiempo necesario para formar una unión resistente entre dos superficies rugosas se debe a Hamilton, quien realizó un estudio sobre uniones realizadas con Ti6Al4V [113].

Para este investigador, las superficies a soldar consisten en asperezas de sección triangular en las que la coalescencia se produce por sus vértices o crestas. El tiempo de soldadura por difusión se calcula dividiendo la deformación a compresión (ε) requerida para llevar las asperezas a una posición de solape entre la velocidad de deformación ($\dot{\varepsilon}$) promedio, calculada en función de la tensión promedio de la sección,

$$t = \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} = \frac{0.8kT}{AD_{GB}\delta G} \left[\frac{G}{\sqrt{3}P} \right]$$

donde P es la presión aplicada, k es al constante de Boltzmann, D el coeficiente de difusión, A la constante de proporcionalidad, T la temperatura y G el módulo de cizalladura.

Por tanto, el modelo cinético asume que la obtención del contacto total entre las superficies se produce sólo por fluencia plástica de las asperezas superficiales. Posteriormente, actuarían los procesos difusivos hasta completar la formación de la unión.

b. Modelo de Garmon, Paton y Argon

Garmon et al. [114] propusieron un modelo más complejo en base a los puntos críticos del modelo de Hamilton, y más concretamente, en la predicción del tiempo necesario para la eliminación de los poros interfaciales.

Para Garmon et al. debe considerarse tanto la rugosidad como la ondulación superficial, lo que da lugar a la definición de dos etapas bien diferenciadas para la obtención del contacto superficial total:



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

- 1) Deformación de las ondulaciones superficiales mediante fluencia plástica.
- 2) Colapso de la porosidad remanente mediante combinación de fluencia plástica y de procesos difusivos.

La primera etapa se modeliza suponiendo que las ondulaciones superficiales, de geometría triangular, se dividen en microsecciones prismáticas diferenciales que se deforman en el plano xz con una velocidad ($\dot{\epsilon}_x$) definida por:

$$\dot{\epsilon}_x = \frac{dw/w}{dt}$$

siendo w el espesor de cada microprisma diferencial. El tiempo necesario para completar esta etapa viene dado por:

$$dt = \frac{du}{\frac{\sqrt{3}}{2} \left[K_1 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} P_{ext} - u \sigma_0 \right) + K_2 u \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{P_{ext}}{u} \right)^n \right]}$$

siendo u la relación entre el espesor de cada microprisma y la anchura de la ondulación superficial (w_b); K_1 , K_2 , σ_0 y n constantes mecánicas determinadas experimentalmente en el material y P_{ext} la presión externa de soldadura.

La segunda etapa supone adoptar una geometría circular para los poros remanentes tras la primera etapa. La velocidad a la que se produciría el colapso de dichos poros sería la suma de la contribución del colapso por fluencia y del colapso por difusión:

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{total} = \left(\frac{da}{dt} \right)_{fluencia} + \left(\frac{da}{dt} \right)_{difusión}$$

siendo a el radio del poro,

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{fluencia} = -\frac{3K_1}{4} a \left[2\sigma_0 \ln \frac{b}{a} + \left(\frac{2\gamma}{a} - P_i + P_{ext} \right) \right]$$

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{difusión} = -\frac{D_v \Omega}{kT} \frac{1}{a} \left(\frac{2\gamma}{a} + P_{ext} \right)$$



donde b es la semidistancia entre poros, γ la energía superficial asociada al poro y P_i la presión interna del poro. De la integración de dt en función de a se obtendría el tiempo necesario para desarrollar esta segunda etapa. El tiempo total de soldadura sería el resultado de la suma de ambas ecuaciones.

c. Modelo de Derby y Wallach

Derby y Wallach basan sus estudios en las semejanzas existentes entre el colapso de poros en la soldadura por difusión y los procesos de sinterización [120].

En un estudio cualitativo previo [121] y en un trabajo experimental [115], exponen su modelo considerando la acción simultánea, que no concatenada, como en los modelos previos, de los siguientes mecanismos:

- Difusión superficial desde las superficies libres a los puntos de contacto.
- Difusión en volumen desde las superficies libres a los puntos de contacto.
- Difusión superficial desde la intercara hacia los puntos de contacto.
- Difusión en volumen desde la intercara hacia los puntos de contacto.
- Deformación por fluencia.
- Deformación plástica.

De la misma manera que en el modelo de Garmong et al., se considera que la superficie inicial posee una geometría triangular y se acepta la delimitación de las dos etapas, una de contacto superficial y otra de colapso de poros, que comienza a partir de la adopción de una geometría circular en la intercara. La complejidad de este modelo es evidente: cada uno de los mecanismos descritos daría lugar a una ecuación cinética, cuya suma total rinde el valor del tiempo necesario para completar el proceso.

Posteriormente [122], revisaron y ampliaron su modelo incluyendo la contribución de un nuevo mecanismo difusivo: el transporte de materia en fase vapor, que consideran sería de particular importancia en la soldadura heterogénea entre metales y no metales.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

d. Modelo de Pilling

Se trata de un modelo específico para materiales superplásticos [116]. El desarrollo del proceso se basa en dos críticas fundamentales sobre los modelos propuestos hasta entonces.

La primera es que una característica común a los modelos anteriores, la suposición de que la deformación que produce el colapso tiene lugar bajo condiciones de deformación plana, reduce el cálculo de las dimensiones. Pilling considera que un estado de deformación plana es difícilmente alcanzable en los procesos industriales de soldadura por difusión más convencionales.

La segunda es la consideración del tamaño de grano de los materiales superplásticos, que puede ser incluso menor que el tamaño de poro interfacial que se pretenda eliminar. Por tanto, son muchos los límites de grano que pueden intersectar la superficie de cada poro, de forma que la cinética que implica la oclusión debe estar acelerada con respecto a los materiales no superplásticos.

Para Pilling, la eliminación de poros interfaciales puede producirse mediante tres procesos diferentes:

- 1) Colapso plástico de las áreas superficiales en contacto por fluencia o flujo superplástico.
- 2) Difusión de átomos, ya sea por la intercara o a través de la red cristalina, desde cualquier superficie que intersecte el poro hacia éste.
- 3) Transferencia de materia desde el poro hacia las superficies adyacentes, mediante difusión en la red o por transporte en fase vapor.

El colapso superplástico es el resultado de la expansión lateral, compresiva, de las superficies en contacto sobre los poros por efecto de la tensión aplicada. Los mecanismos difusivos surgen como consecuencia de un gradiente de potencial químico entre la interfase tensionada y la superficie libre del poro, no tensionada. Por último, el tercer mecanismo está regido por diferencias de potencial procedentes de variaciones en la curvatura de la superficie de cada poro individual.



La configuración geométrica adoptada por Pilling en su modelo es cilíndrica: se supone que cada poro es un canal tubular que atraviesa la intercara de contacto superficial y sobre el que confluyen diferentes límites de grano. Las consideraciones del estado de tensión isostático aplicado sobre esta geometría llevan a ecuaciones cinéticas que corresponden a cada mecanismo actuante.

- Variación de la fracción de área no soldada (f_h) por efecto del flujo plástico en función del tiempo:

$$\frac{df_h}{dt} = -2\dot{\varepsilon}_r(1 - f_h)$$

siendo $\dot{\varepsilon}_r$ la velocidad de deformación en dirección radial.

- Variación de la fracción de área soldada por efecto del transporte de materia desde las intercaras hacia el poro:

$$\frac{df_h}{dt} = -\frac{1}{\pi r_0^2 h} \frac{dV}{dt}$$

siendo r_0 el radio inicial del poro (determinado a partir de la rugosidad superficial inicial), h la altura instantánea de cada cilindro y dV/dt la variación de volumen en el cilindro mediante transferencia de materia. La expresión de dV/dt está basada en el trabajo de Chen y Argon sobre el crecimiento por difusión de cavidades en límite de grano [123].

- La variación de la fracción del área no soldada por efecto de la difusión desde las superficies del poro hacia las superficies adyacentes:

$$\left. \frac{df_h}{dt} \right|_d = N_i \frac{1}{\pi r_0^2 h_0 f_h} \frac{2\pi D_{gb} \delta \Omega \sigma_z}{kT} \frac{1 - f_h}{\ln(1/f_h) - (1 - f_h)/2}$$

donde h_0 es la altura inicial del cilindro y N_i el numero de intercaras que intersectan la superficie del poro y está definido por:

$$N_i = \int 1 + \frac{h}{d} = \int 1 + \frac{h_0 f_h}{d}$$

siendo d el tamaño de grano.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La representación de df_h/dt frente a f_h demuestra que el contacto interfacial total se consigue, primordialmente, como consecuencia del colapso plástico de las rugosidades superficiales más que por difusión. Pilling comenta que, por esta razón, es más correcto denominar al proceso “soldadura en estado sólido” que “soldadura por difusión”.

e. Modelo de Guo y Ridley

Este modelo recoge todos los aspectos tratados hasta entonces [117], pero se diferencia de los anteriores en la adopción de una nueva geometría para la rugosidad superficial. Los autores estiman que la geometría de partida más adecuada no es circular sino lenticular.

El procedimiento de colapso de la porosidad superficial sería:

A partir de la intercara inicial se generan zonas de contacto por colapso plástico instantáneo. Mediante subprocesos simultáneos se produce la reducción de las dimensiones de los poros:

- 1) Por fluencia combinada con difusión disminuye la anchura del poro, lo que provoca un cambio geométrico hacia la esfericidad.
- 2) Por colapso rígido, un proceso que combina también transferencia de materia y fluencia, se reducen tanto la altura como la anchura del poro, manteniéndose la geometría lenticular inicial. Si dominan los procesos difusivos, el poro tenderá a ocluirse modificando su forma, y si dominan los procesos de fluencia, el poro colapsará manteniendo su geometría lenticular inicial.
- 3) Colapso de poros por difusión superficial.

Al igual que los modelos anteriores, el modelo de Guo y Ridley tiene un tratamiento matemático muy complejo, del cual se deducen las ecuaciones cinéticas que definen los procesos que intervienen en él:

- Ecuaciones cinéticas para los procesos combinados de colapso de poros por difusión y por fluencia:



$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{D(1)} = \frac{6}{BkT}(D_{GB}\delta_{GB} + 2D_v\rho)\left(\sigma_1 - \frac{\gamma}{B} - \frac{\gamma}{\rho}\right)$$

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{C(1)} = 4d\sigma A(\sigma_p/G)^n \int_0^h \left[\frac{d}{d - [R^2 - (y + R - h)^2]^{1/2}} \right]^{n-1} dy$$

- Ecuaciones cinéticas para el proceso de colapso rígido de poros mediante difusión y fluencia:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{D(2)} = \frac{6aD_{GB}\delta_{GB}}{B^2kT}\left(\sigma_1 - \frac{\gamma}{B} - \frac{\gamma}{\rho}\right)$$

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{C(2)} = 4aA(\sigma_p/G)^n \int_0^h \left[\frac{d}{d - [R^2 - (y + R - h)^2]^{1/2}} \right]^{n-1} dy$$

- Ecuación cinética para la difusión superficial de los poros:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{(3)} = \frac{8\Omega\gamma}{kT}\left(1 - \frac{\rho}{R}\right)(D_s\delta_s + D_v\rho)\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{b}\right)$$

donde a es la semilongitud de poro, b la semidistancia soldada entre dos poros adyacentes, B la distancia eficaz de difusión, d la semilongitud desde el centro del poro hasta la región no tensionada [117], D_{GB} y D_v los coeficientes de difusión en límite de grano y el volumen, respectivamente, G el modulo de cizalladura, h la semialtura del poro, n el exponente de fluencia, R el radio inicial del poro interfacial, σ la tensión, δ_{GB} anchura del límite de grano (igual a dos veces el vector de Burgers), γ tensión superficial, ρ radio del poro (h^2/a), σ_l tensión promedio perpendicular a la intercara de unión en la región tensionada del modelo [117], σ_p la tensión aplicada, y Ω el volumen atómico.

f. Modelo de Hill y Wallach

En 1989 Hill y Wallach [118] publicaron el que es el modelo de soldadura por difusión más ampliamente aceptado hasta este momento. Al igual que el modelo de Guo y Ridley, el contacto entre la superficie a soldar da lugar a poros interfaciales de



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

geometría lenticular o elíptica y considera, en líneas generales, los mismos mecanismos del modelo de Derby y Wallach, introduciendo el efecto del tamaño de grano.

Consideran que los dos parámetros que definen el estado superficial (rugosidad y ondulación superficial) tienen una relación 1:50. En el contacto inicial dos picos de rugosidad en la superficie preparada producen una serie de poros que pueden volverse zonas frágiles si no se eliminan.

Este modelo asume que cuando las superficies son colocadas juntas, las extremidades de dos líneas paralelas se tocan, formando una serie de cilindros paralelos entre ellas, infinitamente largos y de sección elíptica. La definición de este tipo de contacto resulta en el cálculo del tiempo máximo de soldadura. El alineamiento paralelo origina condiciones de estado plano de deformación, permitiendo ignorar la longitud de los canales de los poros.

En este modelo es considerado que la soldadura de los canales de la superficie rugosa ocurre en dos fases. La primera fase ocurre por deformación plástica, considerada instantánea, no siendo dependiente del tiempo o de los mecanismos de fluencia. La deformación plástica termina cuando el área de contacto es suficiente para soportar la carga aplicada. La segunda fase depende del tiempo. La fluencia es uno más de los mecanismos de difusión (de los 6 existentes) que contribuyen a la soldadura.

Con este modelo, introduciendo las condiciones del proceso y las características de cualquier material, es posible prever el área soldada final, obteniéndose dos formas alternativas de resultados gráficos.

La primera, representa la fracción de área soldada en función de uno de los cinco parámetros del proceso (temperatura, presión, altura de la rugosidad superficial, proporción de rugosidad y tamaño de grano) con el tiempo. Cuando uno de los parámetros del proceso es definido como una variable el resto se consideran fijos.

La segunda forma de representación de resultados es menos compleja, representando la fracción de área soldada en función del tiempo. La ventaja de este tipo de gráfica radica en que las variaciones relativas de diferentes mecanismos se visualizan fácilmente. Los datos de los distintos parámetros se consideran fijos.



Así, usando este modelo es posible predecir el tiempo necesario para que se produzca la soldadura en determinadas condiciones.

Este modelo se aplica a cualquier material monofásico y soldaduras homogéneas conociendo sus propiedades y despreciando los efectos de los óxidos y contaminantes.

La relación entre los mecanismos y las ecuaciones matemáticas se desarrolla de la manera siguiente:

- deformación plástica instantánea:

$$a_{yield} = \frac{\sqrt{3}(Pb - \gamma)}{2\sigma_y \left[1 + \frac{r_c}{a_{yield}} \right] \ln \left(1 + \frac{a_{yield}}{r_c} \right)}$$

- difusión en superficie desde una superficie libre hacia los puntos de contacto poro-intercara:

$$V_1 = \frac{2\Omega\delta_s D\gamma_s}{r_c kT} \left(\frac{c}{h^2} - \frac{h}{c^2} \right)$$

- difusión en volumen desde una superficie libre hacia los puntos de contacto poro-intercara:

$$V_2 = \frac{2\Omega\delta_s D\gamma_s}{kT} \left(\frac{c}{h^2} - \frac{h}{c^2} \right)$$

- transporte en fase vapor desde una superficie libre hacia los puntos de contacto poro-intercara:

$$V_3 = \frac{2\pi\Omega P_v \gamma_s}{kT} \left(\frac{\Omega}{2kT\pi\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{c}{h^2} - \frac{h}{c^2} \right)$$

- difusión por límite grano desde una interfase hacia los puntos de contacto poro-intercara:

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

$$V_4 = \frac{3\Omega\delta_B D_B}{2kTa} \left(\frac{P_b}{a} \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{r_c} \right)$$

- difusión en volumen desde una interfase hacia los puntos de contacto poro-intercara:

$$V_5 = \frac{3\Omega r_c D_v}{2kTa} \left(\frac{P_b}{a} \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{r_c} \right)$$

- contribución de los procesos de fluencia:

$$a = \frac{h}{h} \left[b \left(\frac{4}{\pi} - 1 \right) + a \right]$$

Donde a_{yield} es el valor de la longitud de la intercara soldada, a el valor de la intercara soldada después de la deformación plástica instantánea, b la anchura del poro, c el semieje mayor del poro elíptico, D_B el coeficiente de difusión en límite de grano, D_s el coeficiente de difusión en superficie, D_v el coeficiente de difusión en volumen, h es la altura del poro, m es el exponente de fluencia, P la presión aplicada, P_v la presión de vapor, r_c el radio de curvatura en el semieje mayor del poro, δ_B el espesor de la capa soldada, δ_s el espesor de la capa superficial, ρ es la densidad del material y σ_y es el límite elástico.

g. Modelo de Orhan, Askoy y Eroglu

Basándose en los modelos anteriores, Orhan et al. [124] presentan un nuevo perfil de superficie más realista, dando relaciones más propias entre los mecanismos y el tiempo final. Proponen un modelo válido tanto para metales puros como para aleaciones dúplex y realizan una nueva aproximación para los mecanismos de fluencia y difusión en la intercara.

Suponen una geometría tipo onda sinusoidal de la rugosidad superficial y nuevas condiciones:

- Contacto entre las superficies cresta-cresta donde existe un enlace instantáneo entre las regiones de contacto.



- El perfil de la superficie durante el proceso es de tipo onda sinusoidal.
- Las crestas de las rugosidades están sujetas a un estado de deformación plana.
- Las cavidades están distribuidas uniformemente a lo largo de la intercara, con un espaciado “ b ” entre ellas, que es el periodo de la onda y se considera como constante durante todo el proceso de unión.
- No existe presión dentro de los canales durante el proceso de soldeo.

En este modelo se distinguen dos etapas en el proceso de unión: en la primera etapa se produce el contacto inicial y los enlaces formados debido a la presión aplicada y que resultan de una deformación plástica instantánea que no depende del tiempo de difusión o fluencia. En la segunda etapa tienen lugar los mecanismos de difusión dependientes del tiempo.

La relación entre los mecanismos y las ecuaciones matemáticas se desarrolla de manera siguiente:

- El perfil superficial tipo onda sinusoidal viene dado por:

$$y = \frac{h}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{b} \right) \right)$$

Donde h es la altura media de las “crestas” o la rugosidad superficial media, x es la distancia en la dirección x y b es la anchura de la cavidad o el periodo de la onda.

- Deformación plástica instantánea, que da el tiempo máximo para la unión y que es independiente del tiempo y régimen plástico.

$$P_k = \frac{1}{3} \sqrt{2a\pi\sigma_y \left(2a + a \ln \left(\frac{aE}{3\sigma_y R} \right) \right)}$$

Donde P_k es la presión de soldadura, σ_y el límite elástico del material, E el módulo de Young, R es el radio de curvatura del hueco formado en los “valles”



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

$$R = \frac{b^2}{2h\pi^2}$$

y a la longitud de contacto

$$a = \frac{2P_k}{\left(2\pi\sigma_y \left(2 + \ln\left(\frac{(aE/3\sigma_y b^2)}{2h\pi^2}\right)\right)\right)^{1/2}}$$

- Difusión en el área superficial. La activación de la difusión en las superficies libres de los poros está causada por la diferencia de curvatura entre el extremo y la superficie del poro. La materia transferida alrededor de las superficies de los poros (J_s) se determina mediante la ecuación de Nerst-Einstein.

$$J_s = \frac{2D_s\Omega\delta_s}{kT\rho} \left(\frac{d\mu_s}{d\rho} \right)$$

Donde $d\mu_s/d\rho$ es el gradiente químico de potencial, ρ el radio del cuello de la cavidad, k es la constante de Boltzman, δ_s el espesor de la superficie libre, D_s el coeficiente de difusión en superficie y Ω el volumen atómico.

Se produce un gradiente de potencial dado por la relación de Gibbs-Thomson, donde K es la curvatura de la superficie y γ es la energía libre superficial.

$$\mu_s = \Omega\gamma(K)$$

- La materia transferida total debido a mecanismos en superficie viene dada por la suma de los componentes debidos a la difusión en volumen y a la difusión alrededor de las superficies de los huecos

$$\left(\frac{dV}{dt} \right)_{st} = \left(\frac{dV}{dt} \right)_s + \left(\frac{dV}{dt} \right)_{sv}$$

- La difusión en la intercara. La presión aplicada produce un gradiente de tensiones debido a los huecos, que produce el potencial químico que promueve la difusión. La



difusión sólo tiene lugar en la región con gradiente de tensiones, si las tensiones son constantes sólo se produce fluencia.

$$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right) = \frac{3B\left(\sigma_1 - \frac{\gamma}{B} - \frac{\gamma}{\rho}\right)}{B^2}$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_p b \gamma \left(\frac{3\gamma}{\rho B^2} - \frac{3}{2}\right) (b - b_0 - B) \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{\rho}\right)}{B + \left(\frac{3\gamma}{\rho B^2} - \frac{3}{2}\right) (b - b_0 - B)}$$

donde σ_1 es el promedio de tensiones en la región del gradiente, σ_p la tensión aplicada, B la distancia efectiva de difusión y b_0 es la anchura de la cavidad después de la deformación plástica.

El flujo de átomos a través de límite de grano y en volumen en la intercara está dado por:

$$J_b = -\frac{3D_b\delta_b}{\Omega kTB} \left(\sigma_1 - \frac{\gamma}{B} - \frac{\gamma}{\rho}\right)$$

$$J_v = -\frac{3D_v R}{\Omega kTB} \left(\sigma_1 - \frac{\gamma}{B} - \frac{\gamma}{\rho}\right)$$

donde D_b es el coeficiente de difusión en límite de grano, D_v el coeficiente de difusión en volumen, δ_b el espesor de la capa límite y T la temperatura absoluta

Así para la difusión en volumen viene dada por:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_b = -2J_b - 4J_v$$

- Mecanismo de fluencia. Como la fluencia se produce a temperatura elevada durante el proceso de soldadura por difusión, las microasperezas contribuirán al proceso de colapso de huecos.

Para un volumen constante, la masa transferida dentro del hueco debido a fluencia es:

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_c = 4b_0SA\left|\frac{\sigma_i}{G}\right|^n \int_0^h X_i dy$$

Donde A es el coeficiente del material para la fluencia, G el módulo de cortadura y n el exponente para la fluencia.

Los resultados obtenidos con este modelo difieren de otros modelos teóricos. El tiempo de soldadura disminuye con el aumento de presión y el área en la etapa inicial es muy pequeña respecto a la total debido a la diferencia entre el radio del cuello y las crestas que disminuye la transferencia de masa por la distribución de masa de la superficie libre del poro. El modelo muestra que los mecanismos más importantes en la soldadura por difusión son la fluencia y la difusión en límite de grano. Y que los parámetros más importantes son la temperatura y la presión.

h. Modelo de Li et al.

Partiendo del modelo probabilístico propuesto por Pilling [116], Li et al proponen un modelo [125] teniendo en cuenta las características de las superficies a soldar. Asumen el radio y la altura de los poros como variables aleatorias y aplican la simulación de Monte Carlo y la integración numérica para obtener el tiempo de soldeo y la distribución de probabilidades.

El modelo propuesto se desarrolla siguiendo los siguientes pasos:

- Identifica y caracteriza las variables determinísticas y aleatorias separándolas en externas (condiciones ambientales: presión y temperatura) e internas (propiedades del material, rugosidad superficial, etc.).
- Determina la función de probabilidades (PDF) y la función de distribución acumulativa (CDF) para variables aleatorias basadas en datos experimentales.
- Combina el modelo determinístico con el PDF de variables aleatorias para construir un modelo probabilístico del tiempo de soldeo.

Se asume la geometría de la rugosidad superficial como surcos paralelos de geometría semicircular, propuesta por Pilling, y considera que se producen cuatro mecanismos



fundamentales: deformación plástica, fluencia, difusión en límite de grano y difusión en volumen. La difusión en superficie se desprecia.

Así, el tiempo total del proceso de soldeo viene dado por:

$$t = \int_{f_0}^f \frac{-\sigma_e / \dot{\epsilon}}{\left(3p\sqrt{f} - \frac{2\gamma\sqrt{f}}{r_0} + \frac{6\gamma}{r_0} \right) + \frac{2r_0^2 p}{\ln(1/f) - \frac{1-f}{2}} \frac{\Omega}{KT} \left[\frac{1+h/d}{h} D_{gb} \delta + 2\Omega D_v \right]} df$$

donde se expresa el modelo determinístico del tiempo de soldeo, que se ve afectado por las propiedades del material y los parámetros de soldeo (P , T , acabado superficial, etc.). Siendo $f=(r/r_0)^2$, σ_e la tensión efectiva aplicada, p la presión externa, T la temperatura en grados Kelvin, γ la energía superficial, A , son las constantes de Dorn en la ecuación de fluencia, Q la energía de activación y n el exponente de fluencia, D_{gb} y D_v la difusividad en límite de grano y en volumen, δ , d y h la anchura del límite de grano, tamaño de grano y altura de poro respectivamente y Ω el volumen atómico.

Para obtener el tiempo de soldeo y su distribución de probabilidades, a partir de la ecuación obtenida, se utiliza métodos de integración numérica y simulación de Monte Carlo puesto que no se puede resolver mediante métodos analíticos.

Al comparar este método con los resultados obtenidos por Pilling y Orhan, para el mismo material, este modelo obtiene tiempos de soldeo más acordes con los resultados experimentales y más cortos, debido a que asumen que el radio de los poros no se mantiene constante como en los modelos determinísticos anteriores.

El estudio del efecto de la rugosidad superficial les lleva a concluir que un mejor acabado de la superficie llevará a una disminución del tiempo de soldeo.

i. Otros modelos.

Otros investigadores han realizado modelos matemáticos más específicos para el proceso de soldadura por difusión y que al igual que los anteriores tratan de explicar el mecanismo que tiene lugar durante el proceso de unión.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

- Bokstein et al. [126] estudia las últimas etapas del proceso de unión, las cuales están controladas por procesos difusivos y que definen la duración del proceso completo. Asume que una primera etapa está ligada a las tensiones de compresión y la segunda a las fuerzas de capilaridad. Utiliza la aproximación de Nabarro-Herring [114] y de la teoría de sinterización [127]. Se estudia un modelo de poros independientes. El flujo de átomos y vacantes se dirigen a lo largo del límite de grano lo que resulta en la disolución de los poros. La cinética del proceso para unos parámetros dados viene dada por la tensión y la temperatura.
- Lu et al. [128], proponen un modelo matemático para el TSDB (Transformation Superplastic Difusión Bonding), variación del proceso convencional en el que se aplican ciclos de temperatura. El modelo se basa en el modelo propuesto por Derby y Wallach, introduciendo la variación que suponen los ciclos de temperatura.
- Karihara [129] propone un nuevo modelo para evaluar la fuerza motriz (gradiente de potencial químico) para la recristalización inducida por difusión (DIR) o la migración por límite de grano inducida por difusión (DIGM) en un sistema binario. Este modelo está enfocado únicamente al proceso químico de la difusión propiamente dicho, sin tener en cuenta el proceso mecánico.

2.4.4 Soldadura por Difusión Dinámica

El proceso de soldadura por difusión dinámica es una variación del proceso de soldadura por difusión convencional en estado sólido.

En el proceso de soldadura por difusión en estado sólido convencional, se requiere de tiempos muy largos para completar el proceso. A la isoterma de soldadura, que puede durar entre varios minutos y varias horas, hay que sumar la duración del ciclo de calentamiento y enfriamiento, lo que supone varias horas adicionales para consecución de las uniones. El proceso de difusión dinámica introduce dos variaciones al proceso convencional con el objeto de disminuir estos tiempos [130].

La primera variación que se introduce son los sistemas de calentamiento por inducción, en vez de los sistemas basados en resistencias usualmente empleados. Este tipo de calentamiento ofrece la posibilidad de aplicar mayores velocidades a las rampas de



calentamiento y enfriamiento, así como de focalizar el calor solamente en las zonas de unión.

La segunda variación introducida es relativa a la presión. Se introduce una presión variable en el tiempo, en vez de constante como en los procesos de soldadura por difusión convencionales. De este modo, se pueden aplicar presiones mayores, siempre sin introducir deformaciones permanentes mayores del 5%.

Hay que señalar que con la introducción de estas modificaciones también serían viables las soldaduras por difusión dinámica en estado líquido, como por ejemplo, el método de soldadura por difusión TLP (Transient Liquid Phase), usado ampliamente para unir materiales base aluminio por medio de intermediarios en fase líquida [131].

Aunque el proceso de soldadura por difusión estática ha sido ampliamente estudiado en nuestro grupo de investigación [108,132,133], es difícil encontrar bibliografía específica sobre soldadura por difusión dinámica, ya que al ser un proceso relativamente novedoso y de alta tecnología, está todavía en fase de investigación. Se ha encontrado alguna referencia en trabajos realizados para modificar procesos de producción en empresas como Fasa Renault [134,135].

M. Hourcade et al. junto con Fasa Renault [130] proponen y patentan un proceso de soldadura por difusión dinámica en el que la presión se modula en función de la temperatura, pudiendo así aplicar presiones mayores sin exceder el límite elástico del material. Aplican una alta presión inicial a temperatura ambiente ($\approx 300\text{MPa}$) que facilita el contacto íntimo necesario para la difusión entre las superficies a unir y disminuye así el tiempo necesario para obtener una buena unión. De esta manera consiguen realizar uniones de tipo homogéneo (aceros AISI 4130 y 52100) y heterogéneo (Ti/Ta, Zircalloy/Ta, Ti/Acero inóx.) en sólo unos pocos minutos [134,135].

En nuestro grupo de investigación, conjuntamente con el grupo de investigación de A.A. Fernández de la Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (136-138), se ha estudiado y propuesto otra variante del proceso convencional basada en los estudios de Hourcade et al.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En este caso, la variación con el proceso convencional radica en la utilización de ciclos de presión durante la fase isotérmica del proceso, que producen un efecto similar al de los ciclos de fatiga a compresión [139,140]. Se consiguen así efectos de compresión y alivio de tensiones consecutivamente, que afectan directamente a la recrystalización de los granos en la intercara de soldadura [141], las transformaciones de fase [142] y a la oclusión de los poros [143].

La temperatura y el tiempo son los parámetros controlantes fundamentales en los procesos de difusión, aunque por ejemplo, durante la sinterización de un metal puro el efecto de la presión influye decisivamente en el proceso [144], forzando la difusión desde las zonas de compresión hasta las zonas de tracción. La presión influye sobre la estructura del metal (y sus defectos), y sobre fenómenos muy relacionados con la difusión como es la fricción interna (efecto Snoek) [106]. El proceso de coalescencia de los granos en la intercara de soldadura, y la posterior migración de los límites de grano comunes a los dos granos es un proceso difusivo, que está influenciado directamente por el ciclo de presiones [145]. Debido al grado de deformación en la intercara, la velocidad de difusión aumenta debido a la generación y migración de defectos de punto en exceso durante la deformación, al movimiento de dislocaciones o límites de grano creados en la deformación y al movimiento de grietas [146].

Takahasaki et al.[147-149] investigaron el comportamiento de la porosidad a alta temperatura bajo carga fluctuante y encontraron que la oclusión de los poros se ve facilitada bajo este tipo de cargas. Durante el ciclo de compresión, se producen fenómenos de termofluencia y acumulación de tensiones, que deforman los granos y les confiere alta energía. En el proceso de relajación, se retorna a la posición de partida, pero durante esta reorganización se buscan posiciones preferentes de mínima energía. Los primeros granos ocupaban posiciones superficiales, en las que los átomos, por estar ocupando posiciones inestables en las redes cristalinas (superficiales), se encuentran en un estado de alta energía. Durante la reorganización, tienen la posibilidad de ocupar posiciones de menor energía que las que ocupaban inicialmente, es decir, ocupar posiciones estables dentro de las redes cristalinas. Un átomo colocado en el interior de una red cristalina, presenta un estado de mínima energía (estable), por tanto los átomos van a pasar de estar en una posición inestable (superficie) a una posición estable (posición de red). La coalescencia de granos es la forma que tiene el material de



presentar menor energía (estabilizarse), ya que a partir de dos granos superficiales inestables, forma otro interno estable [150-152].

Los procesos de soldadura por difusión convencional están afectados por procesos de recristalización estática local, y por tanto son más lentos. Uniones realizadas por soldadura por difusión convencional en varias horas, pueden ser realizadas por soldadura por difusión dinámica en pocos minutos [134-136,153-155]. La desventaja que presenta la soldadura por difusión dinámica frente a la convencional, es la necesidad de tener un sistema de presión en el que se puedan programar estos ciclos de presión, con lo que se encarece el diseño del proceso. La segunda desventaja que presenta es el aumento de variables durante el proceso, como son: la precarga inicial, amplitud, frecuencia y forma de la onda. Estos parámetros deben ser incluidos en los parámetros controlantes del proceso y hacen que la modelización teórica y simulación de los procesos de unión se vuelva más complicada.

En los procesos de soldadura por difusión se utilizan habitualmente intermediarios metálicos en forma de láminas o de recubrimientos superficiales [156-158], que van a facilitar el proceso, ya que afectan de manera favorable a los parámetros de soldadura reduciendo o minimizando:

- La temperatura del soldeo.
- Las deformaciones producidas a la zona de los intermediarios.
- La formación de compuestos intermetálicos.
- La porosidad resultante de la interdifusión.
- La oxidación.

Los intermediarios deben ser seleccionados con cuidado para evitar la formación de compuestos intermetálicos frágiles, o bien, cambios en la composición que pudieran afectar de forma negativa a las propiedades mecánicas de la unión. De esta manera, los criterios que se deben seguir para la elección de los intermediarios metálicos se pueden resumir en:

- Que sean metalúrgicamente compatibles con los materiales base a unir.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

- Que posean un coeficiente de expansión térmica intermedio entre ambos materiales.
- Como el coeficiente de expansión térmica disminuye con el punto de fusión, el punto de fusión de dicho intermediario debe ser, por lo tanto, intermedio al de los metales a unir.

2.1.4.1 Aplicaciones de la Soldadura por Difusión

Como ya se comentó en el primer apartado, los aceros para herramientas se caracterizan por tener alta dureza y alta resistencia, propiedades debidas a su composición química. En este tipo de aceros, al tener un alto contenido en carbono y aleantes, muchas veces aparecen problemas de soldabilidad por fragilización cuando son utilizadas técnicas de soldadura por fusión convencionales. Estas dificultades de soldabilidad se evitan mediante procesos de soldadura por difusión en estado sólido. Este tipo de proceso de unión presenta una serie de importantes ventajas sobre los procesos de soldadura por fusión, pues no existen prácticamente restricciones en cuanto a materiales, geometrías de las piezas, ni configuración de las uniones.

Todas las aplicaciones que tiene la soldadura por difusión convencional son aplicables a la soldadura por difusión dinámica, ya que solamente se diferencian a nivel de diseño de equipos.

Los principales campos de aplicación de esta técnica son las industrias aeroespacial y nuclear. En la industria aeroespacial principalmente son utilizadas en la unión de materiales de alta tecnología como son las aleaciones de titanio, componentes principales de fuselajes y diferentes piezas estructurales [156]. En la industria nuclear se utiliza principalmente en la realización de elementos para el núcleo del reactor y para realizar recubrimientos sobre elementos tubulares de uranio [157].

Las industrias de fabricación de materiales compuestos están comenzando a utilizar la soldadura por difusión como técnica de unión de materiales en estructuras tipo sándwich, debido a la flexibilidad que presenta este método en relación a los materiales sensibles de ser soldados.



Así mismo, la industria electrónica y óptica, estudian la posibilidad de aplicar esta técnica en los procesos de fabricación de circuitos impresos y en la obtención de estructuras cristalinas multicapa respectivamente [158].

Igualmente se ha visto que, para los recubrimientos obtenidos por proyección térmica la adherencia al sustrato es un factor determinante, puesto que el propio proceso de proyección, así como la diferente naturaleza de los materiales proyectados, provocan tensiones en la intercara de proyección, que limitan sus propiedades y por tanto, sus posibles aplicaciones. Mediante la aplicación de ciclos de temperatura y/o presión se pueden minimizar tensiones en la intercara y aumentar la densidad, mejorando así la adherencia al sustrato mediante procesos difusivos y con ello surge su campo de aplicación. [154,159,160].



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.5 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Cualquier heterogeneidad en la microestructura cristalina de un metal produce un par galvánico que promueve la corrosión en medios agresivos. En un metal cristalino, existen pares galvánicos entre diferentes granos y los límites grano, entre diferentes fases, etc. Un metal o una aleación deformados mecánicamente pueden experimentar corrosión galvánica debido a las diferencias en la distorsión de planos atómicos y a la alta densidad de dislocaciones.

En aceros, los pares galvánicos se suelen originar cuando coexisten varias fases como ferrita (Fe_α), austenita (Fe_γ) o cementita (Fe_3C). Cada fase tiene una estructura atómica distinta y por consiguiente un potencial diferente. Este hecho origina áreas anódicas y catódicas que actúan como microceldas electroquímicas en presencia de un medio agresivo (electrolito).

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy interesante para estudiar sistemas y procesos electroquímicos. Frente a otras técnicas presenta la ventaja de que no es una técnica destructiva y puede ser usada para investigar procesos tanto en el seno de la disolución como en la interfase con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos. Esta técnica se basa en la perturbación del electrodo con una señal eléctrica alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en estado estacionario. Los valores de impedancia se suelen representar generalmente de dos formas, mediante los llamados diagramas de Nyquist y mediante los diagramas de Bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real y son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples en el plano complejo. Los diagramas de Bode representan el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia o el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia.

Los datos obtenidos reproducen un circuito eléctrico (circuito equivalente), compuesto por elementos eléctricos que representan el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos de referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo/disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso faradaico



2.5.1 Microceldas Electroquímicas

La necesidad de estudiar y comprender los procesos electroquímicos locales ha llevado al desarrollo de las técnicas de microanálisis. Los sistemas microscópicos tienen un gran impacto en el campos como la electroquímica, ingeniería electroquímica, microingeniería, ciencia de materiales, análisis químico y para diversas aplicaciones [162] (Tabla V).

Tabla V. Microelectroquímica en ciencia y tecnología [162]

Campos	Método	Aplicación	Resultados
Electroquímica fundamental, biología y medicina	Análisis local con microelectrodos	Amperometría, potenciometría, voltametría cíclica, SECM	Determinación de perfiles de concentración, cinéticas redox, etc
Ciencia de materiales, corrosión	Análisis local con microelectrodos	Oxidación por láser, picaduras	Cinéticas de crecimiento de capas de óxidos y procesos de corrosión
Procesos electródicos	Deposición galvánica de metales y aleaciones	Medios de grabación magnéticos y cabezales magnéticos LiGA	Aleaciones Ni-Fe magnéticas Estructuras metálicas para microelectrónica y micromecánica
Microdispositivos y microsistemas	Deposición de polímeros y materiales aislantes	Tecnología de Si, circuitos impresos	Interconectores de Cu en chips por deposición de Cu
		Politiofeno en Si	Microestructuras
	Grabado de metales	Procesado electroquímico	Fabricación de máscaras metálicas
		Microceldas	Reacciones electroquímicas en volúmenes micrométricos
	Diseño	ELMAS	Microanálisis en biología y medicina

Debido a la capacidad de las microceldas para estudiar los procesos electroquímicos a escala micrométrica, un elevado número de investigadores están actualmente usando esta técnica en un amplio rango de aplicaciones. Lohregel et al. [163] exponen las posibilidades de la técnica.

A pesar del uso de las ventajas del uso de las microceldas, existen ciertas limitaciones de la técnica que deben considerarse para evitar resultados que induzcan a error. Hasta ahora se ha hecho casi exclusivamente hincapié en la resolución del potencióstato, asumiendo que la impedancia de los electrodos pasivos está en el rango de 10^5 - $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, un electrodo de trabajo con un área de unos pocos μm^2 puede conducir a una impedancia absoluta de aproximadamente 10^{13} - $10^{14} \Omega$ [164]. Esta impedancia requiere equipos de medida con una alta resistencia y una baja corriente de entrada. Así, la resolución del potencióstato limita el área para un sistema electroquímico dado.

Sin embargo, se deben tener en cuenta también otros factores relativos a las microceldas electroquímicas que pueden inducir a errores de interpretación de resultados, como por ejemplo, el efecto de la resistencia óhmica en las medidas realizadas, dada la alta resistencia óhmica asociada a la propia microcelda, el efecto de la velocidad de barrido de potencial, el efecto del tamaño del capilar en la corriente, etc. [165].

Existen diferentes tipos de microceldas para la realización de estudios de corrosión [163,166,167] en este apartado se explicará solamente el sistema utilizado por T. Suter, por ser uno de los más utilizados (Figura 2.15).

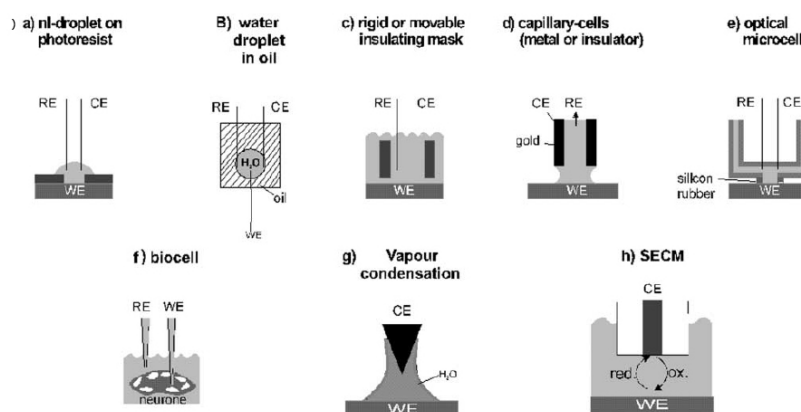


Fig. 5. Cell constructions for microelectrochemical experiments: (a) water droplet on a photoresist electrode [50]; (b) water droplet in oil [32]; (c) movable mask [6]; (d) scanning droplet or capillary cell [32]; (e) optical microcell [109]; (f) biological cell [100]; (g) vapour condensation cell with two electrodes or 'electrochemical nano cell' [54]; and (h) SECM [17] (by permission of Gordon and Breach).

Figura 2.15. Diferentes tipos de celdas electroquímicas [168].

Los microcapilares usados como celdas electrolíticas (Figura 2.16) permiten el estudio de procesos locales en pequeñas áreas (del orden de 10^{-4} cm^2) de las superficies metálicas. Para estos procesos las técnicas electroquímicas convencionales sólo con capaces de proporcionar una información promedio de los procesos que tienen lugar sobre todo el área de medida ($\text{mm}^2\text{-cm}^2$) y no son adecuados para estudiar microsistemas localizados en pequeñas áreas como límites de grano, inclusiones, precipitados, etc. [169].

Mediante el uso de microcapilares es posible utilizar todas las técnicas electroquímicas comunes para la polarización de áreas microscópicas [164].

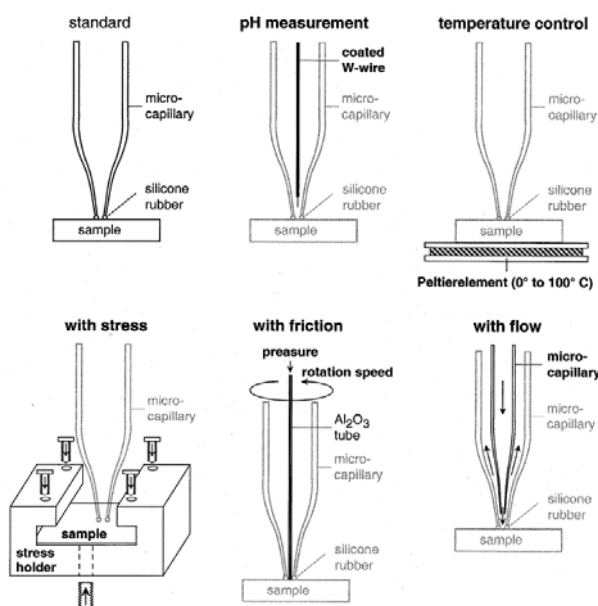


Fig. 3. Modified microcells. They allow evaluating additional parameters during a corrosion experiment or to perform corrosion measurements under different conditions.

Figura 2.16. Microcapilares utilizados para diferentes estudios electroquímicos [164].

Los dispositivos utilizados para estudios electroquímicos basados en microcapilares se muestran en la Figura 2.17 [170]. El dispositivo se monta en un microscopio con el fin de permitir el posicionamiento del capilar.

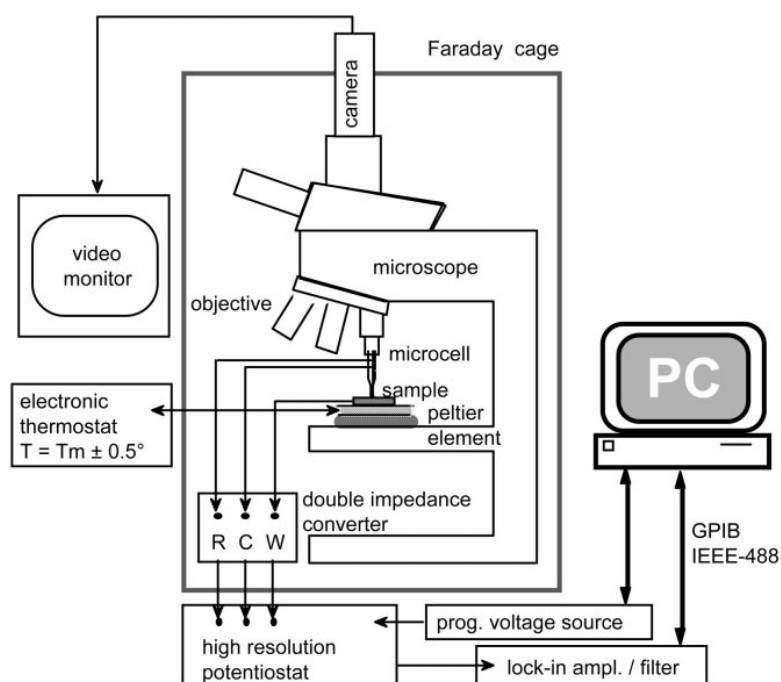


Figura 2.17. Esquema del dispositivo para el estudio electroquímico mediante técnicas basadas en microcapilares [171].

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Así, la microcelda reemplaza a uno de los objetivos en el microscopio. Los electrodos se conectan a la microcelda. El dispositivo consiste básicamente en un microcapilar en el que sitúa del electrolito. El diámetro de la punta varía desde 1 a 1000 μm en función de los requerimientos del experimento. El capilar puede tener una capa de silicona en la punta para sellar el espacio entre la punta del capilar y la superficie de interés. La calidad de la silicona determina la calidad de los experimentos de corrosión (Figura 2.18).

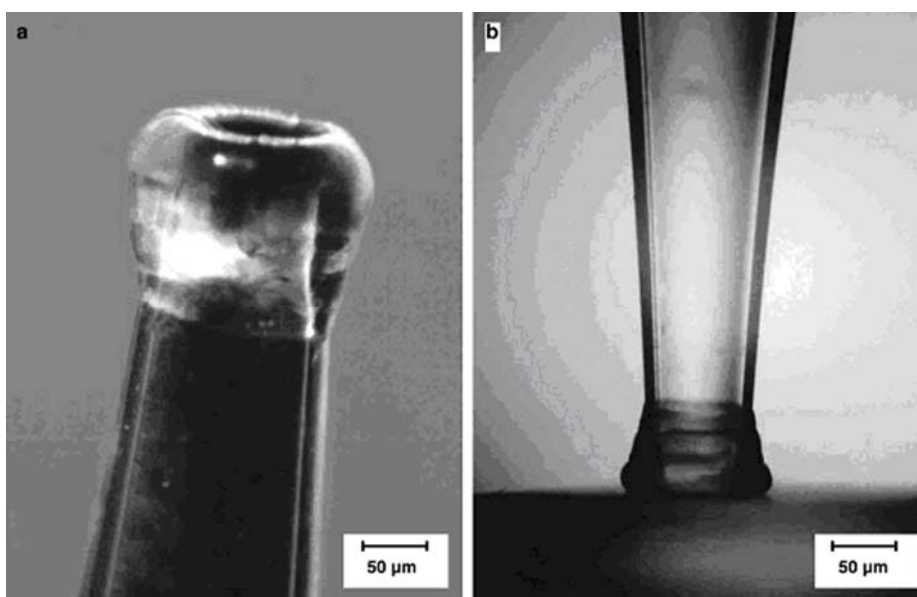


Figura 2.18. Microcapilar de 100 μm con sellante de silicona (a) superficie de la punta del capilar (b) deformabilidad de la silicona [164].

El diámetro mínimo del microcapilar para estudios de corrosión está dado por dos requerimientos básicos: la resistencia del potenciostato, que debe ser 100 veces mayor que la de la muestra y la sensibilidad de corriente del potenciostato, que debe ser 10 veces menor que la corriente pasiva. De este modo, el diámetro mínimo posible suele estar en torno a 5 μm [164].

2.5.2 Estudio de la Corrosión en Uniones Realizadas Mediante Soldadura por Difusión

La modificación en la microestructura y composición debida al proceso de soldadura por difusión afecta en gran medida a las propiedades de las uniones, y por lo tanto a la resistencia a la corrosión de la unión. Además, estas uniones poseen una composición química compleja en regiones muy pequeñas, del orden de pocas micras, lo que hace que su caracterización electroquímica sea muy complicada.



Es posible que el comportamiento de las intercaras de soldadura frente a la corrosión esté controlado por interacciones galvánicas localizadas entre las microfases y capas de reacción individuales. Las contribuciones de las diferentes fases e intercaras de la unión obtenidas por procesos de soldadura por difusión podría ser complicada para evaluar. Es posible preparar electrodos que tengan composición similar a las fases existentes en la intercara cuando la composición es conocida. L.A. Rocha et al. [172] realizaron este tipo de estudio en las interfases obtenidas en la unión de Ti / Al₂O₃ mediante soldadura por difusión.

El uso de técnicas electroquímicas locales es un método alternativo para el estudio del comportamiento electroquímico de este tipo de uniones. El uso de microceldas electroquímicas permite investigar áreas muy pequeñas, del orden de 10⁻⁴ cm², mediante el uso de microcapilares que definen el área del electrodo de trabajo [173,174]]. Esta técnica empleada para llevar a cabo medidas electroquímicas tales como polarizaciones potenciodinámicas con una configuración de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar). Esta técnica ha sido descrita para diferentes aplicaciones [165, 175-179].

Las microceldas electroquímicas tienen ciertas ventajas respecto a otras técnicas de análisis local, incluida la posibilidad de usar electrolitos agresivos para las medidas y una alta resolución espacial definida por el tamaño del capilar (20-800μm). En resumen, sólo el área estudiada es mojada por el electrolito. Este aspecto es muy interesante en el estudio del comportamiento electroquímico de intercaras de soldadura, donde existen diferentes regiones de pequeñas dimensiones que tienen diferente comportamiento.

Aunque no se han encontrado referencias bibliográficas de estudios electroquímicos para uniones realizadas por soldadura por difusión con microceldas, sí que se han encontrado algunas referencias de estudios realizados en uniones obtenidas mediante otras técnicas de soldeo [180-185]. En estos estudios se estudian los procesos electroquímicos de las diferentes zonas de unión y su contribución al proceso de corrosión de la soldadura. Proceso que normalmente se estudia de forma general con técnicas de “gran escala” y que no permite el conocimiento de los procesos electroquímicos que ocurren en las diferentes zonas.



II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA



III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DE LOS ACEROS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

3.1.1 Aceros.

Los aceros estudiados para su posterior aplicación en procesos de soldadura por difusión fueron de tres tipos, con diferente contenido en carbono, y que por sus propiedades son utilizados en aplicaciones estructurales y/o de corte, así como en la fabricación de componentes de maquinaria donde se requiere una alta dureza y resistencia. Estas propiedades se deben a su alto contenido en carbono y elementos de aleación.

Los materiales utilizados en este estudio son: un acero al carbono y dos aceros de herramientas para trabajo en frío, cuyas denominaciones son: AISI 1045, AISI O2 y AISI D2 respectivamente, y cuyas composiciones se presentan en la Tabla VI [186].

Estos aceros fueron suministrados por la empresa Aceros IMS, Int. S.A., en forma de barras de 10 y 25 mm de diámetro y 6 m de longitud.

Tabla VI. Composición química de los aceros de partida.

Acero	Composición química %								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	V	Mo	Fe
AISI D2	1.550	0.260	0.250	0.025	0.012	11.640	0.950	0.760	Bal.
AISI O2	0.910	1.980	0.170	0.015	0.009	0.430	0.080	-	Bal.
AISI 1045	0.400	0.733	0.241	0.034	0.031	-	-	-	Bal.

En el diagrama Fe-C mostrado en la Figura 3.1 se muestran los porcentajes en carbono de los diferentes aceros y su carácter hipoeutectoide o hipereutectoide, lo que influirá en su microestructura y propiedades, así como en su soldabilidad respecto a la soldadura en estado sólido.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

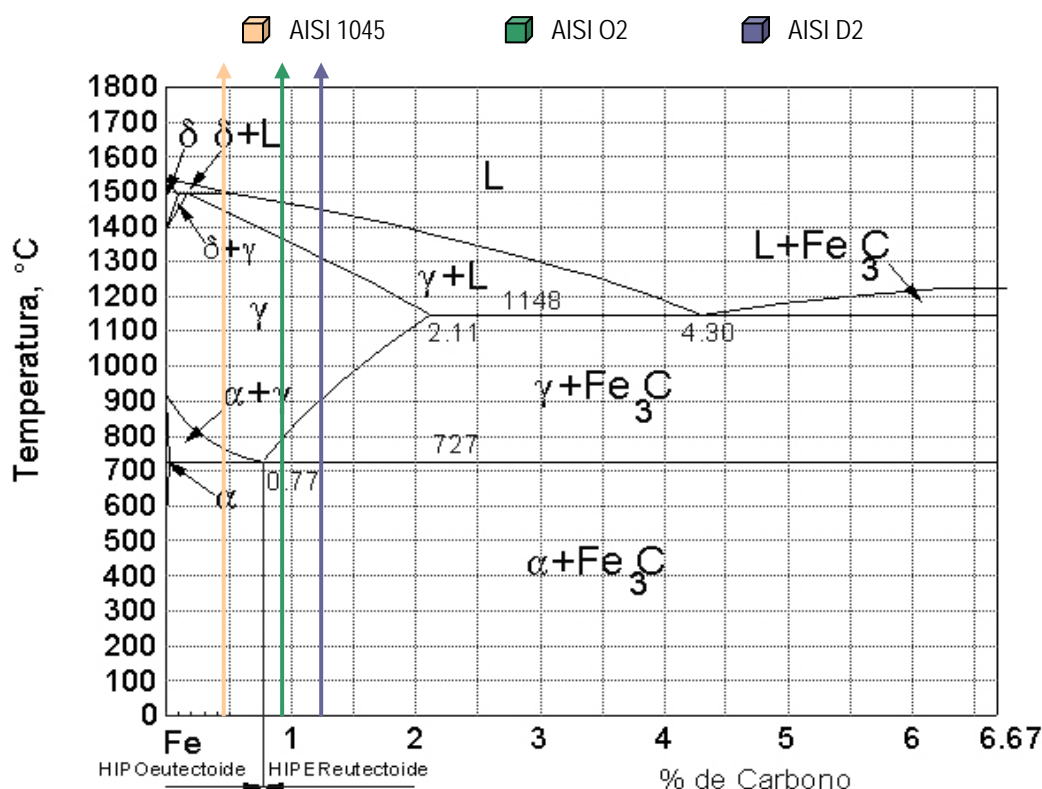


Figura 3.1. Diagrama Fe-C y porcentaje de C de los aceros estudiados

- Acero al Carbono - AISI 1045

Este acero, aunque pertenece al grupo de aceros al carbono, AISI 1xxx [187], debido a su contenido en carbono es un acero semi-duro y de resistencia media-alta. Se utiliza para piñones, cuñas, tornillos, pernos, remaches, ejes, elementos de maquinaria y en piezas de moderada resistencia como transmisiones, cigüeñales y cilindros de motor de explosión. Puede emplearse, en estado normalizado, para la fabricación de gran número de piezas de máquinas y motores de poca responsabilidad, piezas de resistencia media de pequeños espesores y formas poco complicadas.

Por temple y revenido, se mejora sensiblemente la resistencia y otras características mecánicas en piezas de poco espesor. Temple bien, aunque deben cuidarse las deformaciones durante el proceso. Pueden emplearse endurecidos para aumentar su resistencia sin necesidad de tratamiento térmico. La presencia de elementos aleantes tales como Mn, Si, y otros elementos minoritarios, modifica levemente las líneas de transformación del diagrama de fases Fe-C. En la Figura 3.2 se muestra el diagrama CCT para este acero.

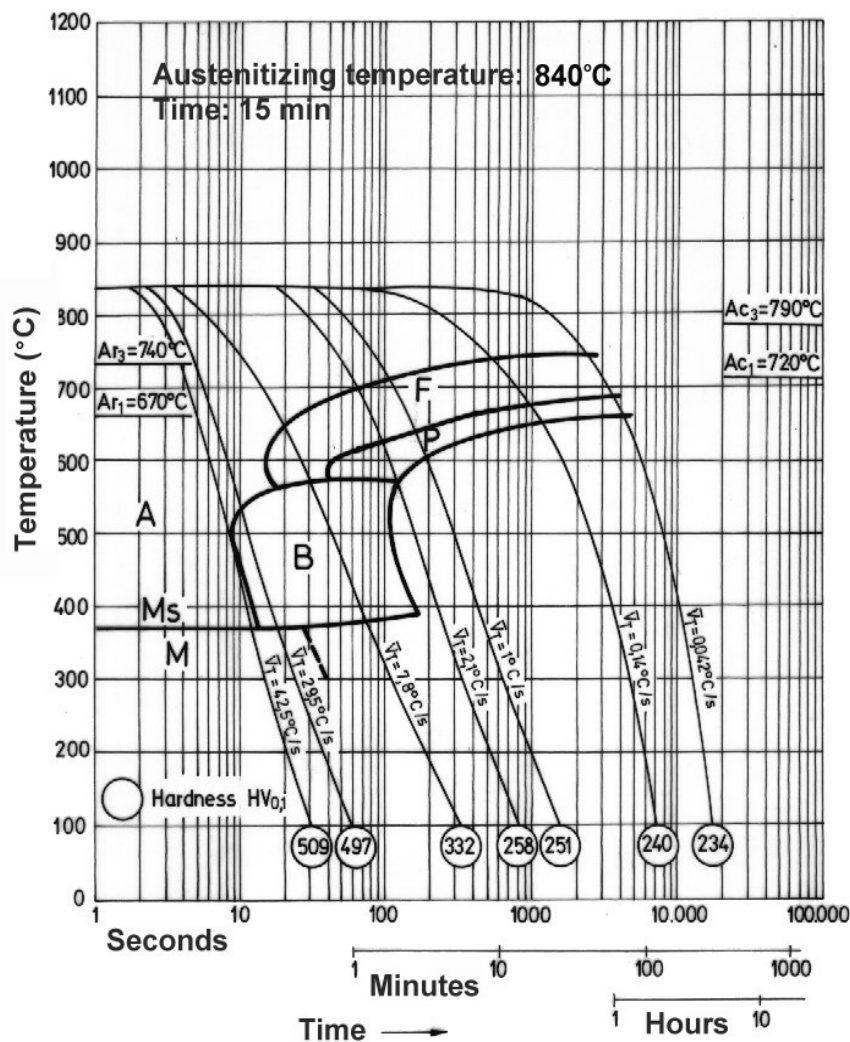


Figura 3.2. Diagrama CCT para el acero AISI 1045.

- Acero Indeformable al Manganeso – AISI O2

Este acero pertenece a la serie AISI Ox de los aceros para herramientas para trabajo en frío [188]. Es un acero indeformable al manganeso y tiene una composición ligeramente hipereutectoide (0.9-1.0 %C). El aleante mayoritario es el manganeso, elemento gammágeno, el cuál amplía el intervalo de estabilidad de la fase gamma. El manganeso aumenta el límite elástico y afina la estructura de la perlita al disminuir el tamaño de grano y provocar un endurecimiento de la ferrita al entrar en solución sólida. La composición de este acero produce un desplazamiento de las curvas de transformación de equilibrio hacia temperaturas y contenidos de carbono inferiores, lo que favorece su templabilidad (Figura 3.3).

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

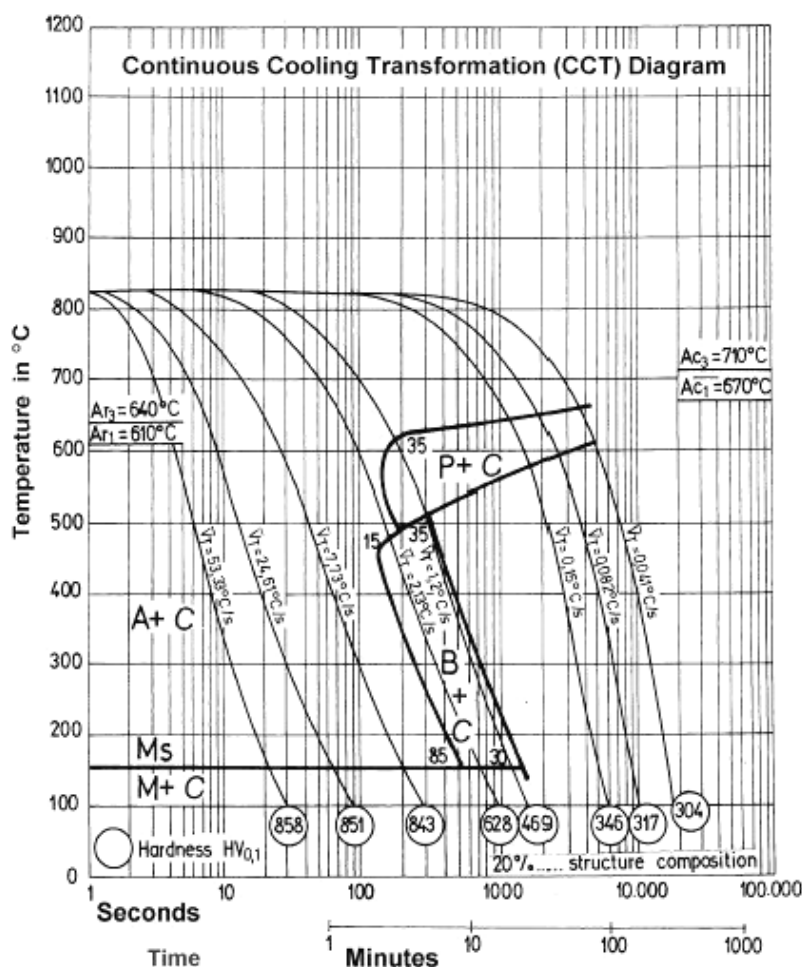


Figura 3.3. Diagrama CCT para el acero AISI O2.

- Acero Indeformable al Cromo – AISI D2

Este acero pertenece a la serie AISI Dx, aceros para herramientas para trajo en frío [188]. Se utiliza para fabricar matrices cortantes de forma complicada y para grandes series, escariadores, machos para roscar, cuchillas circulares, calibres, útiles para prensado de porcelana y grafito, útiles para embutir, cuchillas para cizallas, etc. Presenta baja conductibilidad térmica. El acero indeformable al cromo se caracteriza por ser un acero de alto porcentaje en carbono (1.5-2%) y cromo (11-13%), lo que les confiere altas propiedades mecánicas y resistencia frente a la corrosión. El cromo es un elemento alfégeno, el cuál amplía el intervalo de estabilidad de las fase alfa al tiempo que, debido a su afinidad por el carbono, se caracteriza por ser un elemento formador de carburos al igual que el vanadio (0.9%), lo que le confiere gran dureza y resistencia al desgaste. La curva CCT para este acero se muestra en la Figura 3.4.



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

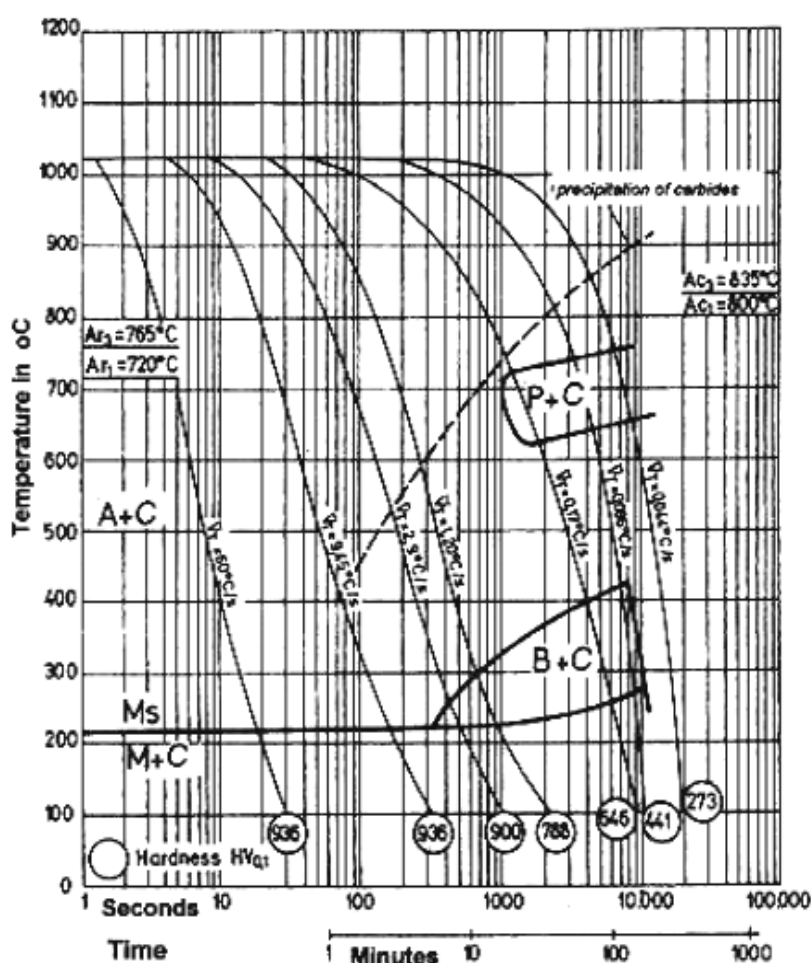


Figura 3.4. Diagrama CCT para el acero AISI D2.

3.1.2 Tratamientos Térmicos

Con el objeto de analizar el comportamiento de los aceros bajo las condiciones de temperatura a las que va a ser sometido durante el proceso de soldadura, se realizan diversos tratamientos térmicos, recogidos en la Tabla VII.

Tabla VII Tratamientos térmicos realizados sobre los aceros

Aceros	Recocido (RH)	Normalizado (RN)	Temple (T)	Temple + Revenido (TRx)	
1045	840°C 2h Enfriado en horno	870°C 2h Enfriado al aire	840°C 2h agua (T_{ag}) aceite (T_{ac})	840°C 2h	+ 450°C 2h (TR1) 550°C 2h (TR2) 650°C 2h (TR3)
O2	850°C 2h Enfriado en horno	850°C 2h Enfriado al aire	800°C 30min aceite	800°C 30min	+ 150°C 2h (TR1) 200°C 2h (TR2) 250°C 2h (TR3)
D2	875°C 2h Enfriado en horno	875°C 2h Enfriado al aire	975°C 30min aceite	975°C 30min	+ 150°C 2h (TR1) 200°C 2h (TR2) 250°C 2h (TR3) 350°C 2h (TR4) 450°C 2h (TR5)



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los tratamientos térmicos fueron llevados a cabo en un horno Carbolite y en todos ellos se realiza un precalentamiento a 600 °C durante 45 minutos, con el fin de evitar los efectos debidos al choque térmico. Además, para impedir la descarburación del acero, se introduce en el horno una pieza de grafito.

3.2 ESTUDIOS PREVIOS DE SOLDADURA POR DIFUSIÓN A VACÍO DE AISI O2/CuNi/WC-Co

Se realizaron ensayos de soldadura por difusión estáticos en un horno convencional de soldadura por difusión a vacío, con el objeto de determinar los parámetros óptimos de soldeo iniciales para su posterior utilización en uniones realizadas mediante soldadura por difusión dinámica en horno de inducción, así como para conocer el comportamiento que tendrán este tipo de aceros de alto contenido en carbono y elementos aleantes.

3.2.1 Equipo de Soldadura por Difusión a Vacío.

El equipo empleado en los procesos de soldadura por difusión posee tres partes características: Un sistema de aplicación de la carga, una unidad calefactora y una unidad de vacío (Figura 3.5).

El sistema de aplicación de la presión, consiste en un sistema mecánico, que posee un brazo en el extremo, del cual se suspende la carga que sea precisa, y por la ley de la palanca, aplica la presión sobre un actuador que presiona a la probeta que está colocada en el horno, según se muestra en la Figura 3.5. Para obtener la presión deseada sobre la muestra (5MPa), se tendrá que realizar sobre el actuador una fuerza (F) de 39.27 kg. Teniendo en cuenta las dimensiones de la palanca, y tomando como punto fijo el extremo opuesto a P de la palanca, se tendrá que colocar un peso (P) en el extremo de 11.275 kg.

La unidad calefactora es un horno de calentamiento por resistencias “Kantal A1” de 3100 W de potencia calefactora, pudiendo alcanzar teóricamente la temperatura de 1573 K. Los ciclos térmicos se controlaron por medio de un microprocesador (Eurotherm), lo que permite mantener un ciclo térmico y las velocidades de variación de temperatura de forma precisa.

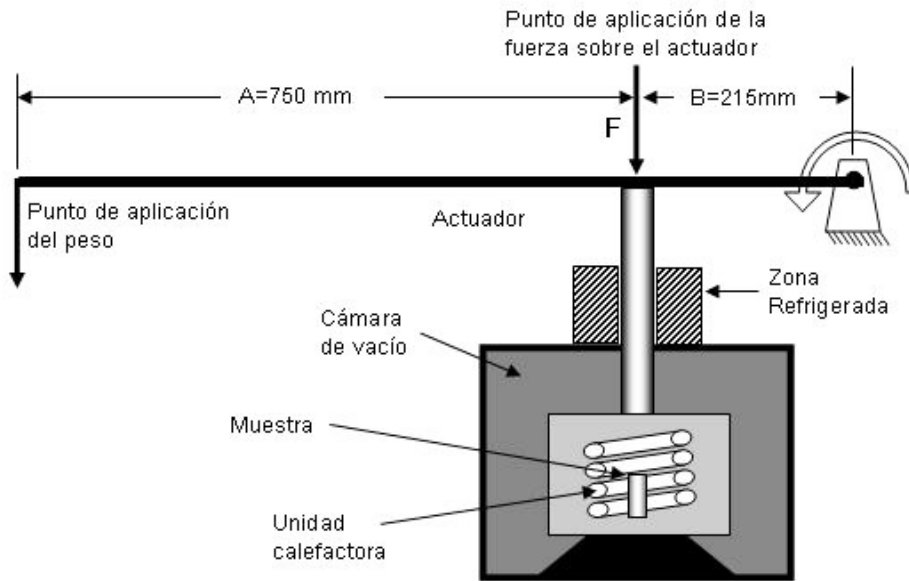


Figura 3.5. Esquema del equipo de soldadura por difusión en alto vacío.

El sistema de vacío utilizado se compone de dos equipos, por un lado una bomba rotatoria (Edwards E.S. 200), para realizar el vacío previo hasta 10^{-1} Pa, y por otro lado una bomba difusora de tres etapas con refrigeración por agua (Jeol DP-4E), que permite lograr condiciones de alto vacío hasta 2.7×10^{-4} Pa.

3.2.2 Método Operativo y Ciclos Térmicos de Soldadura

El método operativo para la realización de los ensayos de soldadura es el seguido según las etapas enumeradas a continuación:

- Corte y rectificado de las piezas.
- Desbaste con papeles abrasivos de SiC con granulometría de 600.
- Desengrase en baño ultrasónico con acetona durante 5 minutos.
- Electrodeposición de Cu y Ni.
- Colocación de probetas en la camisa de aislante.
- Colocación del conjunto en los portaprobetas e introducción en el horno.
- Inicio del ciclo de presión. Inicio del ciclo de calentamiento.

Para la realización de los ensayos de soldadura, se utilizaron probetas cilíndricas de dimensiones: 25 mm de longitud y 10 mm de diámetro, en el caso del WC-Co y 30 mm

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

de y 10 mm, respectivamente, en el caso del acero, según la disposición mostrada en la Figura 3.6.

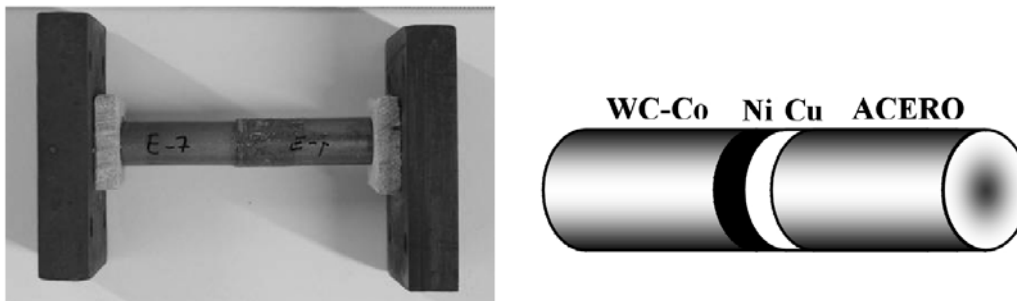


Figura 3.6. Disposición de las probetas para el ensayo de soldadura por difusión a vacío

Las uniones fueron llevadas a cabo, en todos los casos, aplicando una presión constante de 5 MPa y en condiciones de vacío de 10^{-3} - 10^{-4} Pa. Se programó un ciclo térmico de soldadura (Figura 3.7), donde se establecieron diferentes condiciones de temperatura y tiempo en la isoterma del ciclo (Tabla IV).

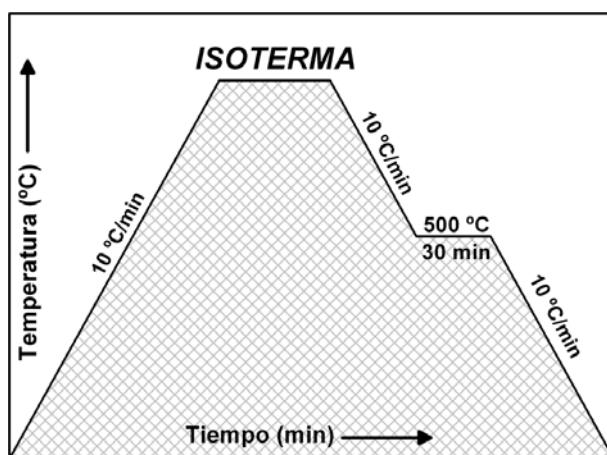


Figura 3.7. Ciclo de soldadura.

Tabla IV. Condiciones de isoterma en el ciclo de soldadura

T (°C)	t (min)		
825	30	45	60
850	30	45	60
875	30	45	-

3.2.3 Materiales

- Acero

El acero empleado en estos ensayos es el acero AISI O2. Se elige este acero por poseer composición y propiedades intermedias entre los tres aceros estudiados. Esto permitirá hacer una estimación de los parámetros óptimos a utilizar posteriormente.



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El acero es suministrado en barras de diámetro 10 mm, que son cortadas en piezas de 30 mm longitud aproximadamente.

- WC-Co

El metal duro empleado para las uniones con el acero AISI O2 fue un carburo de wewolframio (WC-Co) con un 10% en peso de Co, de denominación MF18. El material fue suministrado en forma cilindros de dimensiones: 25 mm de longitud y 10 mm de diámetro, por la empresa FMD S.A.L.

La microestructura del WC-Co de partida está formada por cristales ideomórficos de WC de tamaño inferior a 3 μm (Figura 3.8). A mayores aumentos, se aprecia que algunos cristales de WC están íntimamente unidos entre sí, por los procesos de difusión que tuvieron lugar durante su sinterización.

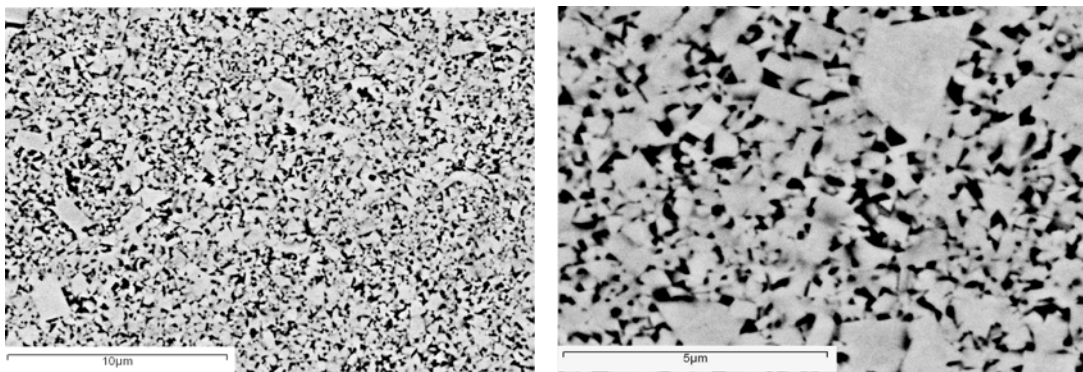


Figura 3.8. Imagen SEM de la microestructura del WC-Co.

3.2.4 Intermediario de Soldadura Ni-Cu

Debido a la gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica de los materiales a soldar, se utilizaron como intermediarios de soldadura, capas de Cu (10 μm) + Ni (10 μm), obtenidas por electrodeposición, con el fin de amortiguar dichas diferencias y sus consecuencias.

La electrodeposición de multicapas se ha estado llevando a cabo usando un solo electrolito o dos electrolitos diferentes. El uso de un solo baño es útil debido a que minimiza el riesgo de formación de óxidos en la intercara al no haber exposición de ésta. Sin embargo, un único baño, produce rugosidad en la intercara, bien química



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

(interdifusión y formación de aleaciones en la intercara) o bien espacial (debido a la diferencia de pesos en la intercara).

Si bien, la electrodeposición de depósitos multicapas de Cu/Ni se puede llevar a cabo mediante un solo electrolito como por ejemplo, sulfamato, sulfato y sulfato-citrato, el proceso es más sencillo, si primeramente se electrodeposita una capa y posteriormente la otra.

Por ello, y dadas las características de conductor eléctrico de estos dos materiales, se optó por electrodepositar primeramente el cobre y posteriormente el níquel.

La electrodeposición se realizó sobre la probeta de acero, puesto que es más sencilla de manipular y además presenta una buena conductividad eléctrica. Por lo tanto, para llevar a cabo los procesos de soldadura, la disposición de los materiales a unir fue: Acero/Cu/Ni/WC-Co.

Las disoluciones empleadas para la obtención del intermediario fueron:

Cobre: 0.8 mol/l Cu SO₄·5H₂O
 0.5 mol/l H₂SO₄ (conc.)
 0.13 mol/l Tiourea
 I = 3 A/dm²

Níquel: 1.26 mol/l Ni Cl₂·6H₂O
 0.48 mol/l H₃BO₃
 I = 2-10 A/dm²

El baño de cobre ácido consiste esencialmente en una solución concentrada de sulfato de cobre en ácido sulfúrico. Durante la electrolisis se forma ión cuproso y más tarde sulfato básico de cobre, así el sulfúrico debe contrarrestar esta hidrólisis, además mejora la conductividad de la disolución, evita la formación de rugosidades y asperezas y afina el grano.

La adherencia de los recubrimientos de cobre es buena en sustratos de níquel. Sobre el acero se deposita por acción electroquímica una capa sin necesidad de corriente exterior, aunque no es muy adherente. En baños ácidos el rendimiento es del 100%.



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En baños agitados se produce una despolarización y no es posible trabajar con densidades mayores a 5 A/dm^2 . Para finar el grano y conseguir brillo y dureza se añade tiourea.

El baño de niquelado constituido sólo por cloruro de níquel tiene mayor resistencia que el baño de sulfato. Puede usarse a pH bajos sin que influya en el rendimiento electrolítico. Los ánodos no se pasivan y se disuelven fácilmente.

Los recubrimientos son de grano fino, relativamente duros, lisos, compactos y menos dúctiles que los procedentes de baños Watts y la porosidad es baja. Toleran altas densidades de corriente.

El níquel ($E=-0,25 \text{ V}$) por ser un metal algo más noble que el Fe ($E=-0,44 \text{ V}$), puede depositarse en la superficie de éste, tomando como base la diferencia de potenciales y por el solo intercambio de cargas.

Dado que la densidad de ambos compuestos es muy parecida, el espesor a electrodepositar de cada uno de ellos será aproximadamente el mismo. Se busca unos espesores de $10 \mu\text{m}$ para cada uno de ellos, si bien es conocido que mayores espesores de níquel implican un aumento en las propiedades mecánicas de la unión.

Para el cálculo del tiempo que ha de durar la electrodeposición, primeramente se fijó una intensidad de paso de corriente en valores que varían del 0.01A a 0.02A , el objetivo de emplear intensidades tan bajas es el de conseguir una partícula de grano electrodepositado lo más fina posible, y un depósito de mayor calidad.

La corriente eléctrica que atraviesa la disolución puede ser definida según la ley de Faraday como:

$$Q = \frac{I \cdot t}{96500}$$

Donde: Q es la corriente de paso en Faradios, I es la intensidad de corriente que atraviesa la disolución en Amperios y t es el tiempo de paso de corriente en segundos.

Si el peso equivalente (gr/F) se obtiene de la expresión:



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

$$Eq = \frac{M}{n}$$

Donde: M es la masa molar (gr/mol) y n es la valencia.

para obtener el peso electrodepositado de material, bastará con multiplicar Q por el peso equivalente del material, obteniendo así el peso en gramos.

$$Peso = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n}$$

La probeta de acero sobre la que se electrodeposita se preparó de la siguiente manera:

1. Preparación de la superficie, desbastando con papel abrasivo de grano 600, equivalente a 12-18 μm (FEPA Federación Europea de Productos Abrasivos), obteniendo así una preparación superficial adecuada para una buena electrodeposición.
2. Soldadura de un alambre de cobre en el extremo opuesto a la superficie sobre la que electrodepositar, a fin de conectar en ese extremo el cátodo de la fuente de alimentación, durante el posterior proceso de electrodeposición. Para ello se empleó un equipo de soldadura de descarga modelo Weldy de AEC Technology.
3. Recubrimiento con laca de toda la superficie de la probeta (excepto la parte sobre la que electrodepositar), a fin de evitar que se produzca electrodeposición en zonas diferentes a la requerida, pudiendo controlar así área expuesta al baño electrolítico.
4. Limpieza y ligero desbaste con papel abrasivo de grano 600 (FEPA) de la superficie sobre la que electrodepositar, justo antes de ser colocada en la cuba de electrodeposición, a fin de eliminar la posible capa de óxido y suciedad que pudiera haberse acumulado en las etapas de previas de preparación.

El equipo de electrodeposición utilizado consiste en una fuente de alimentación de corriente continua, que dispone de un voltímetro y de un amperímetro, cada uno con una resolución de 0.01 V y 0.01 A, respectivamente (Figura 3.9).



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A causa de los gases (H_2) que se generan en el cátodo durante la reacción de reducción del H_2O , es necesario mantener una adecuada agitación del baño. De no agitarse el baño, se podrían acumular burbujas de dicho gas en la superficie que se pretende recubrir, disminuyendo la adherencia del recubrimiento.

El esquema de funcionamiento y montaje de la celda de electrodeposición se muestra a en la Figura 3.9:

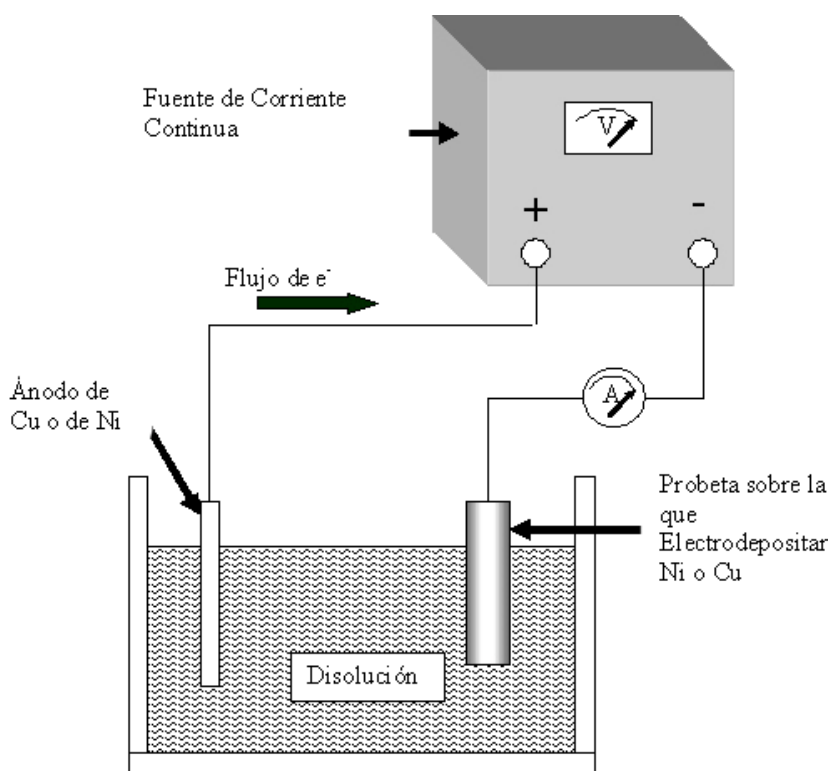


Figura 3.9. Esquema de la celda de electrodeposición.

Los cálculos de los tiempos necesarios y los espesores teóricos se obtienen utilizando las ecuaciones de Faraday. Para el cálculo, primeramente se fijó una intensidad de paso de corriente en valores que varían de 0.01 A a 0.02 A. El objetivo de emplear intensidades tan bajas es el de conseguir una partícula de grano lo más fina posible, mejor adherencia y un depósito de mayor calidad.

Modificando las condiciones de tiempo se consiguieron una serie de espesores teóricos, cuyo resumen se recoge en la Tabla VIII.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla VIII. Tiempos y espesores calculados de material depositado.

Probeta	Elemento Depositado	Tiempo e Intensidad	Espesor Teórico
1	Cu	3 min. A 0.01 A 15 min. A 0.02 A	9.33 μm
2	Cu	3 min. A 0.01 A 17 min. A 0.02 A	10.46 μm
3	Cu	3 min. A 0.01 A 22 min. A 0.02 A	13.29 μm
4	Ni	3 min. A 0.01 A 15 min. A 0.02 A	10.75 μm
5	Ni	3 min. A 0.01 A 17 min. A 0.02 A	12.05 μm
6	Ni	3 min. A 0.01 A 22 min. A 0.02 A	15.03 μm
7	Cu	25 min. A 0.01 A	7.02 μm
8	Cu+Ni	Cu 3 min. A 0.01 A + 15 min. A 0.02 A Ni 3 min. A 0.01 A + 22 min. A 0.02 A	24.03 μm

En base a los espesores experimentales obtenidos, se decidió que el método más apropiado para conseguir el espesor objetivo era: electrodeposición de cobre 25 minutos a 0.01 A, seguido de electrodeposición de níquel durante 3 minutos a 0.01 A y 25 minutos a 0.02 A.

La electrodeposición se realiza en dos etapas para obtener una primera capa, aplicando menor intensidad, que asegure la buena adherencia del intermediario durante la segunda etapa que se realiza a una intensidad mayor.

3.3 SOLDADURA POR DIFUSIÓN DINÁMICA EN HORNO DE INDUCCIÓN

3.3.1 Equipo

El equipo utilizado para la realización de las uniones por difusión dinámica es un horno de inducción, AEM-SERVOSIS con sistema hidráulico de aplicación de carga de 50 KN. Este horno fue diseñado, dentro del grupo de investigación para la realización de este tipo de uniones por soldadura por difusión dinámica.

Este equipo consta de cuatro partes claramente diferenciadas: la cámara del horno, un sistema de calentamiento, uno de vacío y un sistema hidráulico de aplicación de presión. Sobre un bastidor de acero, se monta la cámara del horno, las bombas de vacío y el

sistema hidráulico encargado de transmitir el esfuerzo de compresión. En la Figura 3.10 se muestra un esquema del horno utilizado.

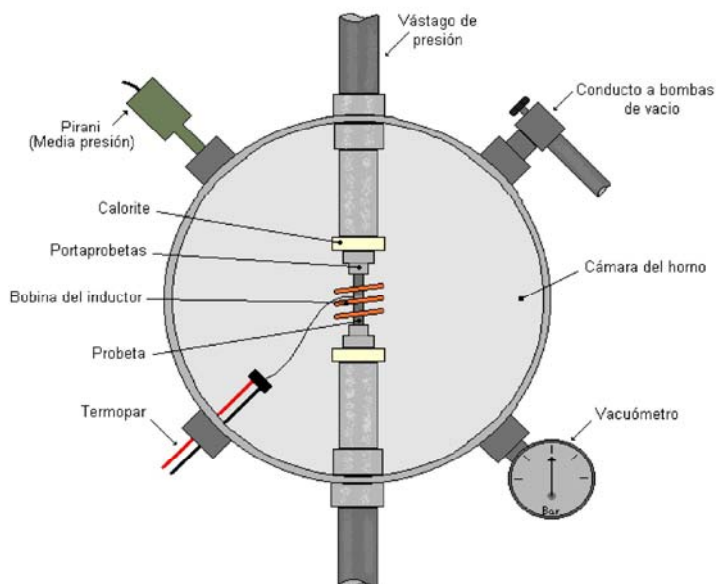


Figura 3.10. Esquema del horno de inducción.

Los ciclos térmicos se programan con un controlador Eurotherm (modelo 902-904), el cual, mediante la toma de la señal analógica producida por el termopar, crea una nueva señal que permite gobernar la potencia suministrada por el generador de alta frecuencia mediante tiristores.

El horno de inducción, es de la marca AEM SERVOSIS, con sistema hidráulico de aplicación de carga de 50 KN. Como se observa en la Figura 3.10, cuatro entradas laterales permiten colocar un vacuómetro, el termopar, un Pirani de medio vacío y el conducto por el que hacen vacío las bombas de rotatorias. El vacuómetro mide desde 1000 hasta 0 mbar, con una precisión de 10 mbar, por lo que es necesario instalar un Pirani de medio vacío (Leybold Heraeus modelo Thermotron TM 113) para poder realizar medidas de presión desde 1 hasta 10^{-3} mbar con precisión de 10^{-2} mbar.

El termopar es de Cromel-Alumen tipo K encapsulado en AISI 316 L, y atraviesa la cámara del horno mediante dos tornillos de sellado que permiten el paso de corriente termoeléctrica..

La última entrada conecta las bombas con la cámara del horno. Se han utilizado dos bombas rotatorias, una Hitachi modelo VR16F3 que da una potencia de 0,4 KW a



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1720 rpm, junto con una Edwards modelo E2M-12 de 0.37 KW a 1425 rpm. Esta conducción está equipada con cinco válvulas que, además de regular el vacío generado en la cámara del horno, permiten regular tanto el paso de gas inerte, como el llenado de la cámara de aire.

El sistema de calentamiento está formado por un generador electrónico de alta frecuencia para calentamiento inductivo de metales (AEM GI-8 KW). Está constituido por un circuito de alta tensión y de un circuito oscilante que convierte la alta tensión y baja frecuencia, en baja tensión y alta frecuencia, y de un circuito de baja tensión que constituye la maniobra eléctrica del generador. El inductor está constituido por un tubo de cobre (tres espiras), por el interior del cual, circula un flujo de agua para la refrigeración del mismo (aproximadamente 3 litros/minuto en presiones de 4 a 7 N/m²). El inductor se introduce en la cámara del horno por la parte posterior a través de dos piezas pasantes de sellado. Para calcular la inductancia en microHenrios, se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$L_{(\mu H)} = \frac{D^2 \cdot N^2}{100 \cdot l + 45 \cdot D} + \left(\frac{N \cdot D \cdot K}{1000} \right)$$

donde:

L: Inductancia en microHenrios.

D: Diámetro interior del tubo de Cu en cm.

N: Número de espiras (vueltas de la bobina).

l : Longitud de la bobina en cm.

K: Factor de corrección a/d (a: paso de espira, d: diámetro).

Aplicando los valores medidos en la bobina que ha sido utilizada, se obtiene un valor de inductancia de 0.251 μ H con una potencia utilizable de 8 KW y frecuencia normal de 450 MHz. Los ciclos térmicos se programan con un controlador Eurotherm (modelo 902-904), que mediante la toma de la señal analógica producida por el termopar, crea una nueva señal lógica que permite gobernar la potencia suministrada por el generador de alta frecuencia mediante tiristores a la probeta de ensayo.

En la cámara del horno hay dos aberturas, una superior y otra inferior, por las que se introducen dos vástagos con los que se aplican los ciclos de presión. El vástago superior es el propio eje del sistema hidráulico. Como se introduce en la cámara del horno a



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

través de una tuerca pasante de sellado, la presión ejercida en el proceso de compresión es transmitida directamente a las probetas de ensayo, pudiéndose por lo tanto, considerar como real el valor de presión suministrado por el sistema hidráulico. El inferior, también es un sistema pasante de sellado, que apoya sobre el suelo, evitando así posibles absorciones de energía por parte de la cámara del horno, o su posible deformación, lo que restaría prestaciones al equipo.

Las dos piezas a soldar se colocan en los portaprobetas, perfectamente enfrentadas, en los que también queda anclado el termopar. Para evitar uniones no deseadas entre los vástagos del sistema hidráulico y los portaprobetas, se intercalan entre ellos unas piezas de cemento-amianto (calorite®), que además de inhibir el proceso de unión con los anteriores, no sufre deformaciones en los rangos de presión utilizados, por lo que no hay que tomar en cuenta su influencia en los ciclos de presión.

En la Figura 3.11 se muestran varias imágenes en las que se pueden apreciar el montaje real utilizado en el proceso descrito anteriormente.

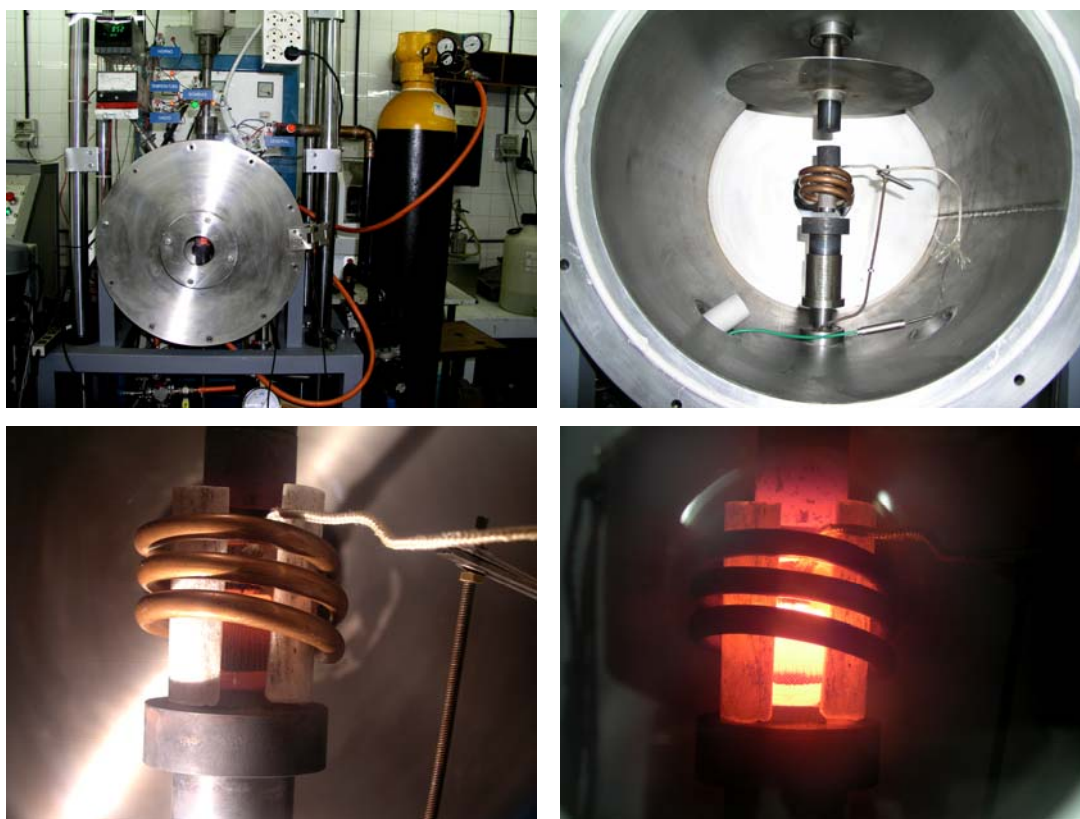


Figura 3.11. Horno de inducción y dispositivo de soldeo utilizado.



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.2 Método operativo y Ciclos Térmicos de Soldadura.

El método operativo general, seguido para la realización de los ensayos de soldadura por difusión dinámica, similar al descrito para las uniones por difusión convencionales, es el descrito según las etapas enumeradas a continuación:

- Corte y rectificado de las piezas.
- Desbaste con papeles abrasivos de SiC con granulometría de 600.
- Desengrase en baño ultrasónico con acetona durante 5 minutos.
- Electrodeposición del intermediario de soldadura (Ni y Cu).
- Colocación de probetas en la camisa de aislante.
- Colocación del conjunto en los portaprobetas e introducción en el horno. Ajuste del termopar en la intercara de soldadura.
- Inicio del ciclo de presión. Inicio del ciclo de calentamiento.

La temperatura de los ciclos térmicos de soldadura es elegida en función de la temperatura de austenización de los aceros y, el ciclo de presión en función del límite elástico para las temperaturas del acero. Según sea la temperatura, el tiempo, la velocidad de enfriamiento y la presión, la microestructura y propiedades de la unión varía debido a la difusión de elementos en los materiales base.

Para el proceso de soldadura por difusión se requieren temperaturas a las cuales se produzca la austenización del acero, pero sin producir un excesivo aumento del tamaño de grano durante el proceso de recristalización. Por tanto, los parámetros de presión de soldadura a tener en cuenta para obtener las condiciones óptimas serían:

- *Precarga*: Presión necesaria para lograr microdeformación plástica local de las asperezas superficiales en zona la intercara de unión antes del proceso de soldadura (temperatura ambiente). Una presión que no supere el límite elástico del material, pero que favorezca el contacto inicial y evite, a su vez, una posible oxidación.
- *Ciclo de presión*: Valor máximo y mínimo de la presión que será aplicada durante la realización de las soldaduras, que no superen el límite elástico del material a esta temperatura. Se ha elegido un valor muy inferior al del límite elástico, ya que la célula de carga del sistema de soldadura por difusión dinámica no realiza el ajuste exacto de



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

presiones máxima y mínima, asegurándose así estar dentro del campo elástico del material, aún cuando haya desviaciones de los valores recomendados.

3.3.3 Ensayos Preliminares Metal duro/Acero AISI O2

El objeto de estos ensayos es el de estudiar la capacidad de deformación del acero al ser sometido a ciclos de presión y temperatura. Además, se busca corroborar tanto el rango óptimo de temperatura de soldadura, así como las condiciones de enfriamiento que aporten calidad a las uniones, con ausencia de fisuras.

Los materiales utilizados en las uniones fueron un metal duro TiC-Ni, con denominación Ti-25, suministrado por la empresa FMD. S.A.L. y un acero AISI O2 ya comentado en apartados anteriores.

En la Figura 3.12 se muestra la microestructura del TiC-Ni, donde se observa una microestructura *rim-core* típica de estos compuestos. Los análisis EDX permitieron determinar que se trata de TiC-WC embebidos en una matriz (binder) de Ni, donde debido a la difusión ocasionada durante el proceso de fabricación se produce la formación de la estructura *rim-core*.

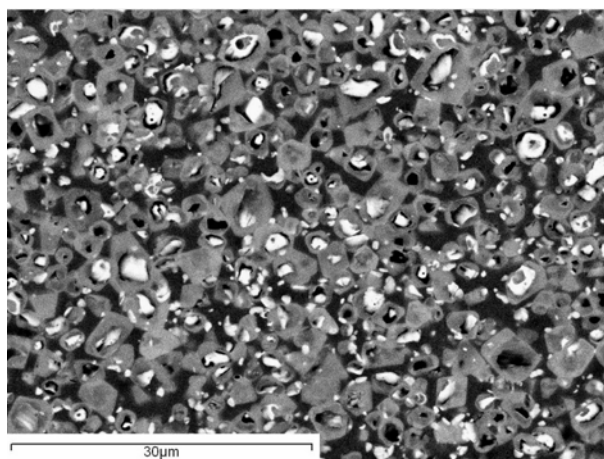


Figura 3.12 Microestructura del TiC-Ni.

Se utilizaron probetas cilíndricas de dimensiones: 25 mm de longitud y 10 mm de diámetro, en el caso del TiC y 30 mm de longitud y 20 mm de diámetro en el caso del acero (Figura 3.13 (a)). La disposición de probetas utilizadas para el ensayo de soldadura por difusión se muestra en la Figura 3.13 (b).

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

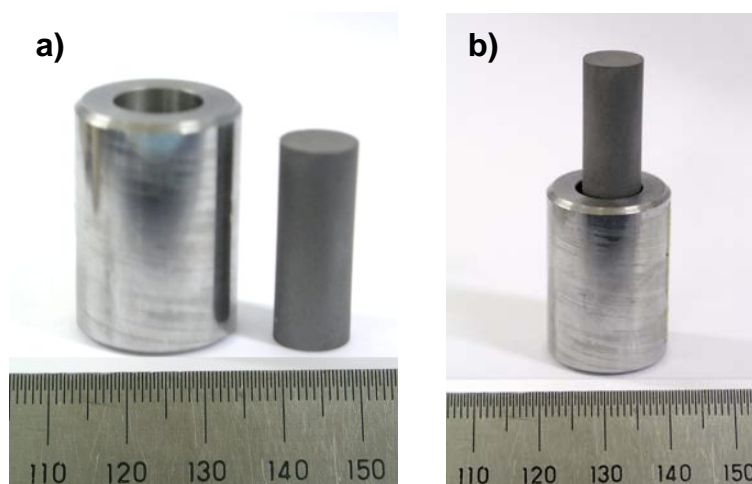


Figura 3.13. (a) Probetas utilizadas en el estudio (b) Disposición de las probetas para el ensayo de soldadura por difusión.

Las uniones Acero/TiC se llevaron a cabo mediante procesos de soldadura por difusión tanto estática como dinámica. La presión aplicada durante el proceso fue variada desde 44.5 hasta 70 MPa.

En todos los casos se mantuvo constante el tiempo de aplicación de carga (10 minutos) durante la isoterma de soldadura. La temperatura de la isoterma se eligió en función de la temperatura de austenización del acero, y de los resultados obtenidos de los ensayos termomecánicos y de soldadura por difusión a vacío realizados previamente. Se optó finalmente por utilizar una temperatura de 850°C, ya que se obtienen los mejores resultados de propiedades mecánicas y de difusión y no se produce deformación plástica a elevada temperatura.

Las condiciones de los diferentes ciclos de soldadura llevados a cabo en este trabajo se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Condiciones de los ciclos de soldadura por difusión.

Tipo de soldadura	Muestra	Intermediario	Ciclo	Carga (MPa)
Estática	A1	-	E1	44.5
	A2	-	E1	57.5
	A3	-	E1	70.0
	B1	-	E2	44.5
	B2	-	E2	57.5
	B3	-	E2	70.0
	C1	Ni	E2	44.5
	C2	Ni	E2	57.5
Dinámica	D1	-	F	63.5 ± 12.5
	D2	Ni	F	63.5 ± 12.5



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el caso de ciclo de soldadura por difusión dinámico fueron aplicados ciclos de carga con una amplitud de 63.5 ± 12.5 MPa, a una frecuencia de 4Hz, durante el tiempo de duración de la isoterma de soldadura. Para todos los casos la velocidad de enfriamiento desde la isoterma de soldadura (850 °C) hasta los 600 °C es de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, seguido de un enfriamiento al aire. Para el ciclo denominado E1, el enfriamiento se realiza sin presión. Para los ciclos E2 y F el enfriamiento se realiza aplicando una presión de 25 MPa hasta 600 °C, seguido de un enfriamiento al aire sin carga.

Con el fin de amortiguar los posibles efectos generados por la gran diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de los materiales a soldar, se utilizó Ni como intermediario de soldadura, obtenido por electrodeposición. Este intermediario es elegido debido a la buena solubilidad existente con los dos materiales a unir y al coeficiente de dilatación térmica, intermedio entre el del TiC y el del acero.

3.3.4 Soldadura por difusión dinámica Acero/WC-Co obtenido mediante proyección térmica HVOF

Los materiales a soldar son aceros AISI 1045, O2 y D2 proyectado con WC-Co, en el Centro de Proyección Térmica de la Universidad de Barcelona (CPT).

Para la proyección se empleó polvo comercial convencional de WC-12Co, Amperit 518.074 suministrado por H.C. Starck, que presenta morfología esférica y porosa al ser obtenido por un proceso de aglomerado y sinterizado.

El equipo utilizado para la obtención de los recubrimientos de WC-Co es un sistema de proyección de alta velocidad Diamond Jet Hybrid (DJH)-2700 de SULZER METCO. (Figura 3.14).

La superficie del sustrato debe ser debidamente preparada antes de un proceso de proyección térmica. Esta preparación tiene por objeto proporcionar una rugosidad superficial suficiente para que las partículas de material proyectado queden adheridas por anclaje mecánico. En los procesos de proyección térmica, la adhesión del recubrimiento con el sustrato es puramente mecánica. No hay presencia de procesos de difusión y la operación más importante de la preparación superficial del sustrato es el chorreado con material abrasivo.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Figura 3.14. Pistola de proyección térmica.

Los recubrimientos de WC-Co se obtuvieron por proyección térmica HVOF, sobre substratos cilíndricos ($\varnothing=25,4$ mm x $h=25,4$ mm). Los substratos fueron desengrasados con acetona y chorreados con corindón blanco (Al_2O_3) antes de realizar la proyección, con el fin de obtener una rugosidad superficial media (R_a) de $5\mu m$.

Las condiciones de proyección utilizadas para obtener los recubrimientos fueron las condiciones de referencia aportadas por los proveedores (óptimas para el polvo convencional):

- Caudal C_3H_6 (combustible): $77\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
- Caudal O_2 (comburente): $253\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
- Caudal aire (gas portador): $375\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
- Distancia de proyección: 225 mm

En la Figura 3.15 se muestra la microestructura de los recubrimientos obtenidos. En estas imágenes SEM, de las secciones transversales del recubrimiento, puede observarse que los espesores obtenidos, sobre los substratos de acero, se hallan en el rango de 400 a 500 μm . A mayores aumentos puede observarse, además, la baja porosidad y la homogeneidad del recubrimiento obtenido por HVOF. Asimismo, se puede apreciar la estructura laminar típica de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

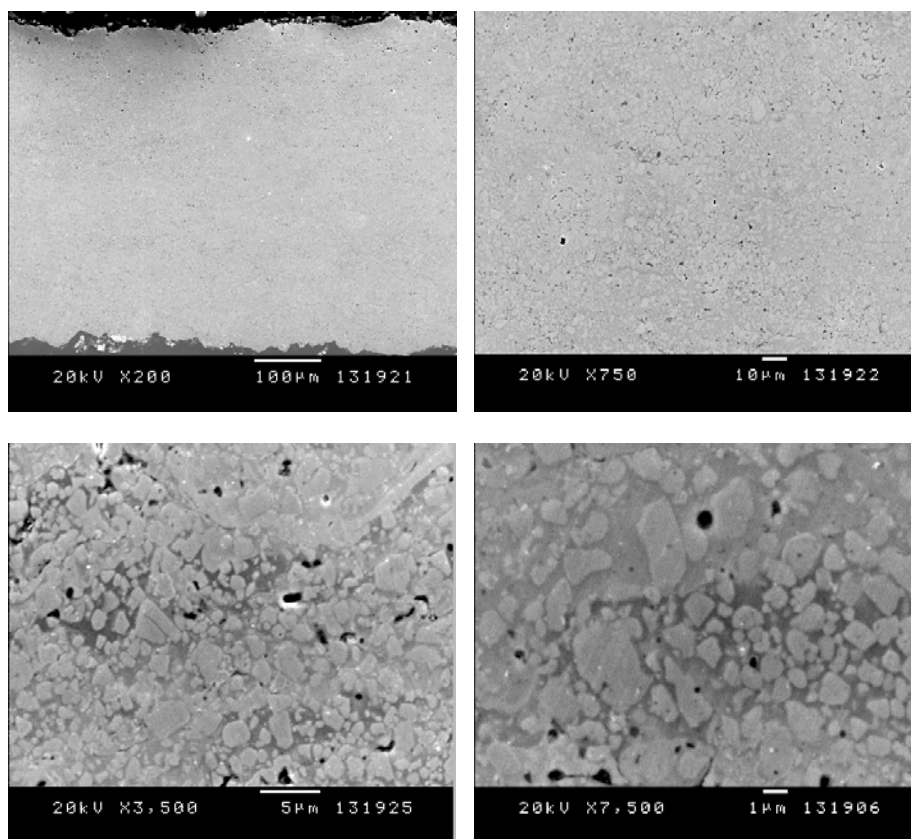


Figura 3.15. Secciones transversales del recubrimiento de WC-Co proyectado.

3.3.5 Intermediario de Soldadura

Antes de la realización de las uniones, las superficies que van a ser soldadas fueron recubiertas electrolíticamente, con níquel y cobre, con objeto de obtener un intermediario dúctil de soldadura de composición aproximada 75Ni25Cu. Se elige esta aleación debido a la buena solubilidad existente con los dos materiales a unir y al coeficiente de dilatación térmica que posee, intermedio entre ambos.

En este caso, se opta por electrodepositar Cu, debido a que este metal favorece la disolución de carburos en la intercara de soldadura [189,190].

Se decide depositar un mayor contenido en Ni que de Cu debido a que un mayor contenido en Ni implica un aumento en las propiedades mecánicas de la unión [191]. La electrodeposición se realiza, tanto sobre el acero proyectado (Ni + Cu) como sobre el acero sin proyectar (Ni) para obtener un intermediario tipo sándwich Ni-Cu-Ni.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Regulando las intensidades y los tiempos de electrodeposición, se obtuvieron los espesores deseados de Cu y Ni. Sobre el acero proyectado se electrodepositó Ni durante 2 minutos a $I = 0.07 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, seguidamente se aumentó la intensidad a $I = 0.28 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 20 minutos más. Posteriormente, se depositó Cu durante 15 minutos a $I = 0.07 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 3.16 (a)). Sobre el acero sin proyectar se electrodepositó Ni durante 2 minutos a $I = 0.07 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, aumentando inmediatamente la intensidad a $I = 0.28 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 25 minutos (Figura 3.16 (b)).

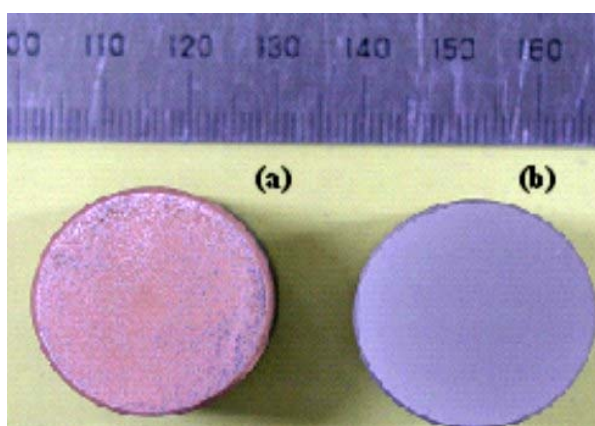


Figura 3.16. Imagen de las superficies obtenidas tras la electrodeposición de (a) Ni y Cu sobre el WC-Co obtenido por HVOF, b) Ni sobre el acero.

3.3.6 Ensayos Acero Proyectado/NiCuNi/Acero

Las uniones Acero/WC-Co/NiCu/Acero se efectuaron mediante procesos de soldadura por difusión con aplicación de carga estática y dinámica, sin utilizar condiciones de vacío.

La disposición de las probetas utilizadas en el ensayo de soldadura por difusión se muestra en la Figura 3.17. Esta disposición fue seleccionada debido a que es la utilizada en los ensayos de adherencia, según el procedimiento descrito en la norma ASTM C-633 [192].

En los ensayos de soldadura acero proyectado/acero fueron utilizadas las condiciones de temperatura, tiempo y frecuencia (ensayos dinámicos) empleados en los ensayos preliminares (850 °C, 10 minutos y 4 Hz), subiendo hasta 875 °C para el caso del acero D2.

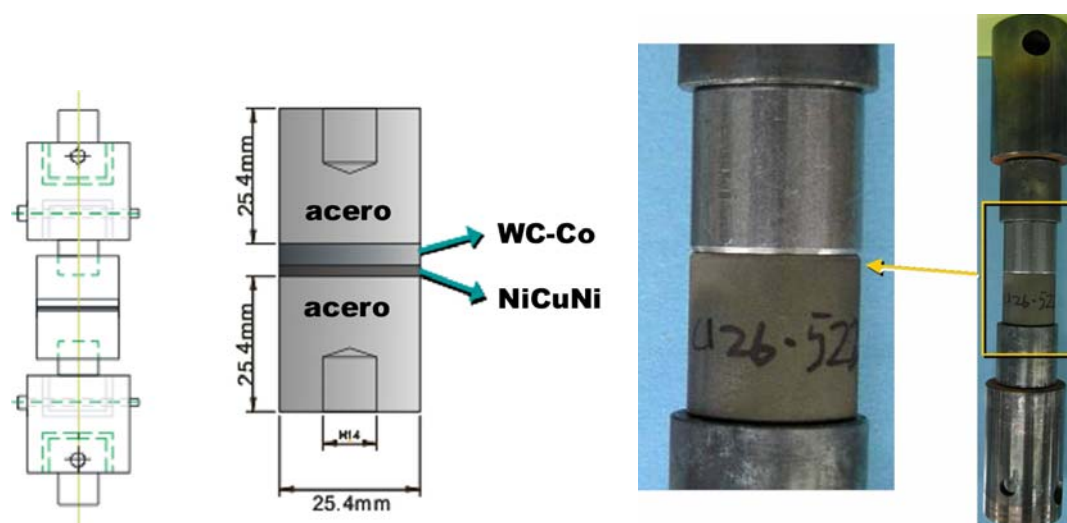


Figura 3.17. Disposición y dimensiones de las probetas ensayadas y dispositivo del ensayo de difusión y posterior ensayo mecánico.

Las condiciones de carga para los diferentes ciclos de soldadura llevados a cabo en este trabajo se muestran en la Figura 3.18. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado para cada una de las condiciones de soldadura.

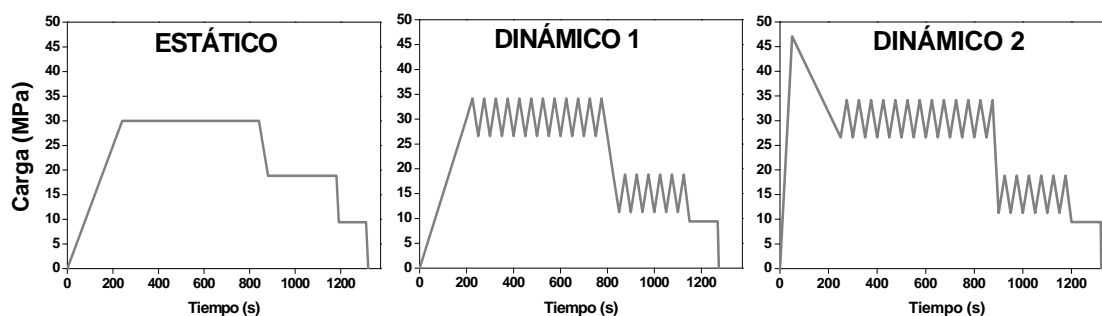


Figura 3.18. Ciclos de soldadura por difusión.

Puesto que las uniones se realizan en ausencia de vacío o atmósfera protectora, se realizan ensayos preliminares para ver como afecta la rampa de temperatura en la formación de óxidos en la intercara de unión. Para ello se efectuaron ensayos en los que la rampa de temperatura y presión comenzaban al mismo tiempo, y ensayos en los que la rampa de temperatura se iniciaba con posterioridad a la de presión.



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.4.1 Aceros de Partida

Esta caracterización mecánica fue realizada tanto con medidas de dureza, como con la realización de ensayos de compresión a alta temperatura.

3.4.1.1 *Ensayos de Dureza*

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos en las propiedades mecánicas de los aceros, y poder determinar el tipo de tratamiento termomecánico al que van a poder ser sometidas las muestras durante los ensayos de soldadura, se realizaron medidas de dureza sobre las muestras, pulidas y atacadas, y con las diferentes condiciones térmicas aplicadas.

Las medidas de dureza Rockwell C sobre los aceros AISI O2 y D2 se realizaron siguiendo la norma ASTM E 18-03 [193], utilizando un durómetro Galileo FEMSA. Sobre el acero AISI 1045 las medidas de dureza se tuvieron que realizar en escala Vickers siguiendo la norma ASTM E 92-82 (2003) [194], debido a que este acero en los tratamientos térmicos de recocido presenta unos valores de dureza muy bajos y para los cuales no es aplicable la escala Rockwell. Para ello se utilizó un microdurómetro Future-Tech FM-700 aplicando una carga de 1 kgf.

Con el objeto de comparar los valores de dureza de los tres tipos de acero utilizados se procedió a realizar un cambio de escala de HRC a HV siguiendo la norma ASTM E140-02 [195], la cuál permite realizar cambios entre diferentes escalas de dureza a partir de valores experimentales para diferentes materiales.

Debido a que la variación en los valores de dureza es función de la microestructura del material y son proporcionales a los valores de resistencia mecánica del mismo, se realizaron ensayos de dureza Rockwell C, también en las muestras ensayadas a compresión en caliente, con el fin de determinar el efecto de la temperatura y deformación en las propiedades mecánicas en los aceros estudiados. Las medidas de dureza se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM E-18-03 [193]. En todos los casos el equipo utilizado fue un durómetro Galileo FEMSA, siempre sobre muestras pulidas y atacadas con Nital al 2%.



3.4.1.2 *Ensayos de Compresión a Alta Temperatura*

Se realizó un estudio del comportamiento mecánico de los aceros AISI 1045, AISI D2 y AISI O2 en función de la temperatura, con el objeto de encontrar los parámetros óptimos para la realización de procesos de soldadura por difusión dinámica, debido a que en estos procesos de unión se requiere que el material se sitúe dentro de la región elástica con deformaciones menores del 5 %.

Para los ensayos de compresión en caliente, se emplearon probetas de acero de 6 mm de diámetro y cortadas a una longitud de 7 mm.

Para delimitar la temperatura máxima de la isoterma de soldadura y la variación del límite elástico con la temperatura, se llevaron a cabo ensayos de compresión en caliente usando el horno de inducción, AEM SERVOSIS, con sistema hidráulico de aplicación de carga de 50 KN, descrito en el apartado 3.3.1. Los parámetros de ensayo fueron: $3.5\text{-}5\text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ como carga de compresión, hasta máxima deformación y un rango de temperaturas comprendidas entre 600 y 900 °C, con un intervalo de 100 °C. Una vez realizados los ensayos, a partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se evaluó la influencia de la temperatura en el límite elástico del acero utilizado.

3.4.2 *Uniones por Soldadura por Difusión a Vacío AISI O2/CuNi/WC-Co*

Todas las uniones obtenidas por soldadura por difusión a vacío fueron caracterizadas mecánicamente para determinar la resistencia de las uniones y evaluar la relación entre las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales originados en función del ciclo de soldadura.

3.4.2.1 *Ensayos de Resistencia a Cortadura*

Sobre todas las uniones se llevaron a cabo ensayos de resistencia a cortadura, con el objeto de determinar la resistencia de las uniones y evaluar la relación entre las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales originados durante el proceso de soldadura. Estos ensayos fueron realizados en una máquina universal de ensayos, “Servosis” de 10 Tm. Modelo MIC-1000, utilizando una velocidad de sollicitación de $1.8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y utilizando un dispositivo especial para evaluar tensiones a cortadura pura (Figura 3.19).

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Figura 3.19 Dispositivo del ensayo de cortadura.

3.4.2.2 Ensayos de Dureza

Los ensayos de microdureza Vickers fueron realizados con microdurómetro Future-Tech FM-700 aplicando una carga de 200 gf en las diferentes zonas de la unión. Se realizaron medidas en todas las uniones realizadas previamente pulidas y atacadas con Nital al 2%.

3.4.3 Uniones por Soldadura por Difusión Dinámica Acero/NiCuNi/WC-Co Obtenido por Proyección Térmica HVOF

3.4.3.1 Ensayos de Resistencia a Tracción

Las uniones obtenidas mediante difusión dinámica fueron caracterizadas mecánicamente para determinar, tanto su resistencia a tracción como la resistencia del recubrimiento de WC-Co y evaluar la relación entre las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales originados en función del ciclo de soldadura.

Estos ensayos fueron realizados, in situ, en el mismo equipo utilizado para la realización de las uniones, utilizando una carga constante de $0.1 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$.



3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

El estudio microestructural, de los materiales de partida, las intercaras de unión, así como de las superficies de fractura obtenidas tras los ensayos mecánicos, fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis EDX con detección de ligeros, con el objeto de determinar los cambios microestructurales y composicionales producidos en las uniones. El microscopio electrónico utilizado es un JEOL 6400 con analizador Link Oxford (programa INCA).

Las superficies analizadas para la evaluación microestructural fueron obtenidas por corte transversal a la línea de soldadura y preparadas por métodos metalográficos convencionales. El reactivo de ataque utilizado fue Nital 2% ($\text{HNO}_3 + \text{EtOH}$).

3.6 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

Los estudios de corrosión electroquímica, tanto de los aceros como de las uniones soldadas, fueron llevados a cabo en el departamento de Físico-Química del Instituto de Química de la Universidade Estadual Paulista, UNESP (Brasil) bajo la supervisión del Profesor Assis Vicente Benedetti.

Los estudios de corrosión con microcelda electroquímica han sido realizados conjuntamente con el equipo de investigación del Profesor Assis Vicente Benedetti y el equipo de investigación del Profesor Francesco Andreatta del Departamento de Ciencia y Tecnología Química de la Università Degli Studi di Udine (Italia).

3.6.1 Estudios de Corrosión Electroquímica en NaCl 3.5%.

Los estudios de corrosión fueron llevados a cabo tanto mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) como curvas de resistencia a la polarización en medio NaCl 3.5%.

El equipo utilizado en ambos casos fue un potenciostato/galvanostato EG&G Parc 283 equipado con un analizador de frecuencia Solartron-S1 1255.

Las muestras de acero, sometido a procesos de soldadura por difusión dinámica, fueron cortadas, desbastadas y pulidas hasta $1\mu\text{m}$ con pasta de diamante. Una vez preparadas se colocan en la parte inferior de la celda electroquímica, celda tipo Tait. Este tipo de celda



III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

permite el estudio de muestras planas que se colocan en la parte inferior de la celda sujeta y sellada mediante un O-ring, lo que deja una superficie determinada expuesta al medio agresivo. La superficie expuesta al electrolito fue de 0.78 cm^2 .

La celda empleada, es una celda de 4 electrodos. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$, como auxiliar (contraelectrodo) se utilizó un electrodo de Pt y como cuarto electrodo un hilo de Pt unido al de referencia por un condensador de 10nF para minimizar el ruido a baja frecuencia y el cambio de fase a alta frecuencia.

En todos los ensayos fueron empleados 80 ml de una disolución acuosa de NaCl 3.5% aireada y sin agitación del medio. Todas las disoluciones fueron preparadas usando reactivos de grado analítico y agua Milipore MiliQ (resistividad $>18\text{M}\Omega$).

Una vez montada la celda se coloca en una caja de Faraday y se conecta al equipo, estabilizando el potencial a circuito abierto (E_{OCP}) durante 2 horas.

Las medidas de impedancia electroquímica fueron registradas en los potenciales a circuito abierto, obtenidos en estado estacionario, de cada acero. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron, barriendo en un rango de frecuencias de $2 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$, a 10 puntos por década con una amplitud de voltaje de 10 mV .

Los datos de impedancia fueron recogidos a tiempos de 2, 6, 24 y 30 horas. Midiéndose el potencial a circuito abierto (E_{OCP}) en los intervalos entre las medidas de impedancia.

Las curvas de polarización se realizaron a una velocidad de barrido de $0.17 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre intervalos de potencial de: -0.150 a $+0.350 \text{ V}$, respecto al potencial a circuito abierto (OCP) obtenido tras 2h de estabilización del potencial.

La caracterización de las muestras para cada tiempo de exposición en NaCl 3.5% se realiza mediante microscopía óptica, usando un microscopio Nikon Eclipse L150.

3.6.2 Estudios de Corrosión Electroquímica con Microceldas

Para llevar a cabo los estudios electroquímicos con la microcelda, sobre las uniones realizadas con acero AISI 1045, se realizó un corte transversal de la probeta soldada

(Figura 3.20), que fue embutida en resina y preparada mediante técnicas metalográficas convencionales, (desbaste con SiC y pulido con alúmina hasta $0.3\ \mu\text{m}$). Después se limpió en etanol y ultrasonidos y secada con argón.

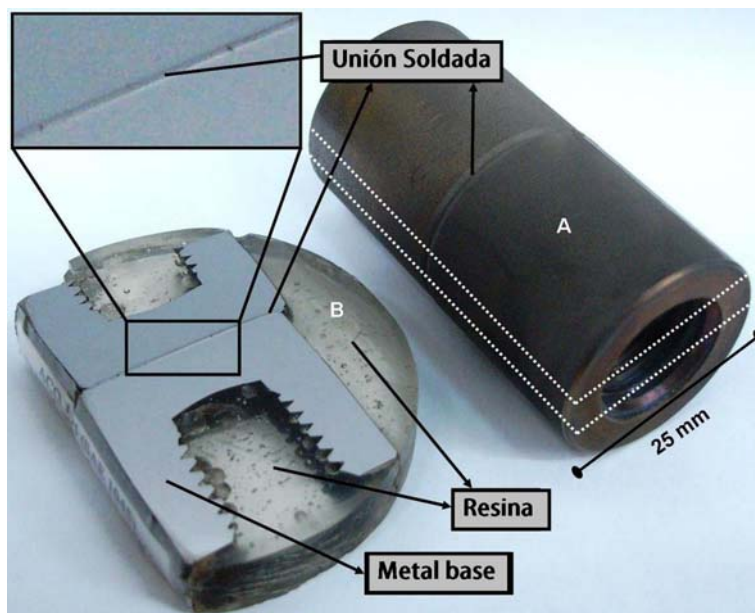


Figura 3.20. Muestra soldada y probeta preparada para la realización de los ensayos de corrosión con microcelda.

Las medidas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente y sin atmósfera protectora. Como electrolito se utilizó una disolución acuosa de $0.6\ \text{NaCl}$. El dispositivo utilizado para la caracterización electroquímica fue descrito por Suter y Böhm [170]. Los capilares fueron preparados como se describe en [164].

Para llevar a cabo medidas localizadas (Figura 3.21) se utilizó un capilar de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro. El área del electrodo de trabajo fue de $3.1 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2$. Para evitar la pérdida de disolución en la punta del electrodo se recubrió con silicona.

Todos los potenciales considerados están referidos al electrodo de referencia utilizado, el cual fue de $\text{Ag}|\text{AgCl}| 3\text{M KCl}_{(\text{sat.})}$. Como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de Pt que fue colocado a unos 20 mm de la superficie de la muestra. Las medidas potenciodinámicas fueron realizadas utilizando un potencióstato PGU10V-1A-IMP-S (IPS).

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

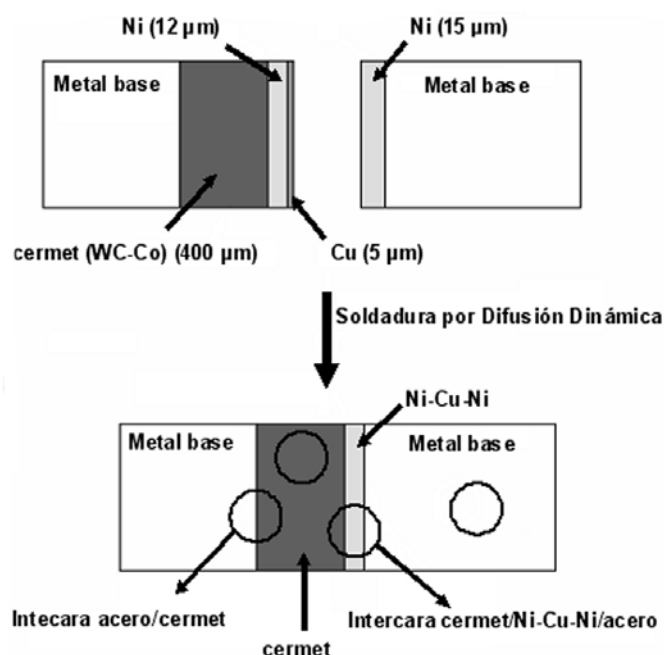


Figura 3.21. Esquema de las medidas electroquímicas realizadas con la microcelda.

- Metodología de Trabajo

Después del montaje de la microcelda, se eligió el área de trabajo mediante una videocámara acoplada al sistema de la microcelda. Las curvas de polarización de obtienen después de medir el E_{OCP} durante dos minutos. Las curvas de polarización comienzan con la aplicación de potencial catódico a -50 mV (con respecto al potencial a circuito abierto), a una velocidad de barrido de $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se terminan cuando la densidad de corriente alcanza los $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se eligió un valor de -50 mV , puesto que el material mostraba un comportamiento con respuesta en intensidad esperado para materiales pasivos. Este comportamiento inusual pudo ser debido al cambio de pH de la disolución dentro del microcapilar, el cual resultó mayor de pH 8 inmediatamente después de las medidas, pudiendo ser como consecuencia de la hidrólisis de los iones de hierro, que producen precipitados óxido/hidróxido en la superficie del electrodo. Las medidas fueron realizadas varias veces en las diferentes posiciones mostradas en la Figura 3.24. La superficie analizada fue estudiada microestructuralmente mediante microscopía óptica, antes y después de los ensayos electroquímicos, usando un microscopio Nikon Eclipse L150. La superficie del electrodo fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (ZEISS) y analizada mediante EDX (Oxford Instruments).



IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

4.1.1 Tratamientos Térmicos de los Aceros de Partida

4.1.1.1 Caracterización Microestructural**AISI 1045**

El acero 1045 es un acero hipoeutectoide (0.40-0,50 % C). La presencia de elementos aleantes, como pueden ser Mn, Si, S, P, y otros elementos minoritarios, modifican levemente las líneas de transformación del diagrama de fases Fe-C debido a sus comportamientos específicos como elementos alfégenos o gammágenos.

La microestructura del acero en estado de recepción viene determinada por el proceso de fabricación (normalmente en estado recocido o laminado en caliente y normalizado). El análisis microestructural muestra una microestructura ferrítico-perlítica típica para estos aceros (Figura 4.1), con relación ferrita:perlita aproximadamente 1:1. Dado el tamaño de grano y a la distancia interlaminar de la perlita se puede suponer que el acero ha sido sometido a un tratamiento térmico durante un largo tiempo.

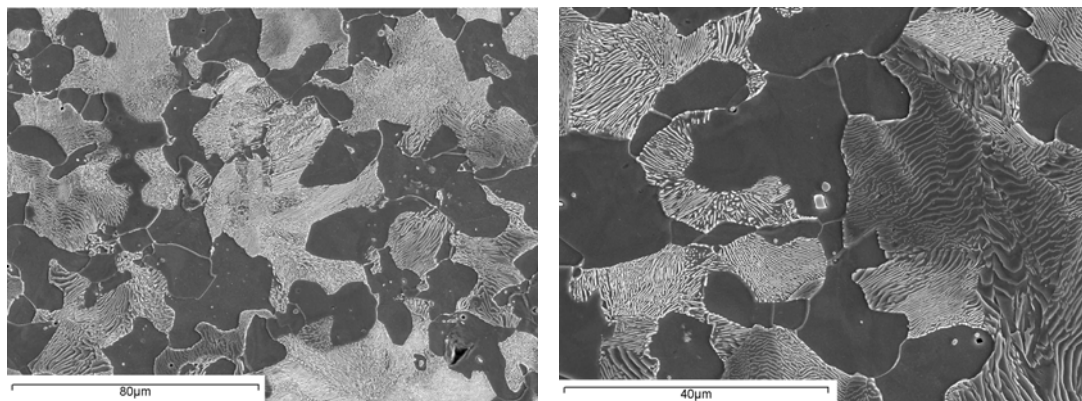


Figura 4.1. 1045 Microestructura del material base (MB).

Dentro de la matriz ferrítica se pueden observar diversos tipos de precipitados distribuidos por toda la muestra. El análisis EDX de estas inclusiones (Figura 4.2) muestra que se trata de óxidos y sulfuros. La adición de elementos aleantes, tales como el manganeso y el aluminio, tienen por misión desoxidar, y en general, afinar el acero (aluminio), y aumentar la resistencia y desulfurar (manganeso). Si se dan las condiciones adecuadas para la difusión de estos elementos dentro del acero, precipitarán en forma de inclusiones de mayor o menor tamaño. Sin embargo, las inclusiones que

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

generan también poseen un efecto perjudicial, ya que pueden actuar como concentradores de tensiones y ser foco de propagación de grietas.

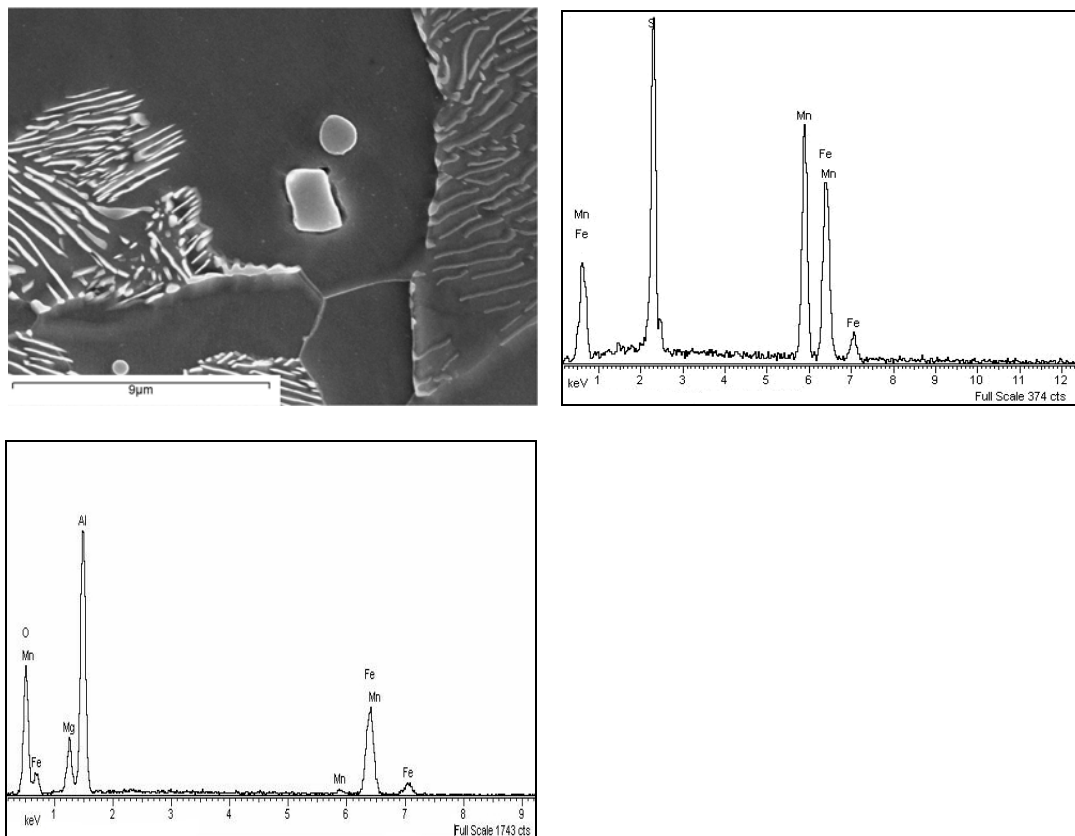


Figura 4.2. Acero 1045 (MB). Análisis EDX de los precipitados en los granos de ferrita.

Durante el proceso de recocido (RH), la temperatura se mantiene durante un tiempo de dos horas por encima de la temperatura de austenización para homogeneizar la estructura del material. El enfriamiento posterior, dentro del horno, se produce a una velocidad muy pequeña, lo que lleva al material a su estructura de equilibrio.

Como ya se ha comentado anteriormente, la estructura de equilibrio de este acero se compone de ferrita y perlita en proporciones aproximadamente iguales (Figura 4.3).

Se puede observar la disminución del tamaño de grano con respecto al material de partida. A mayores aumentos se aprecia la diferente orientación y distancia interlaminar de la cementita (Figura 4.4), hecho debido, principalmente, a la diferente orientación en el crecimiento de los granos de perlita y la diferente velocidad de enfriamiento que se ha podido producir dentro del material.

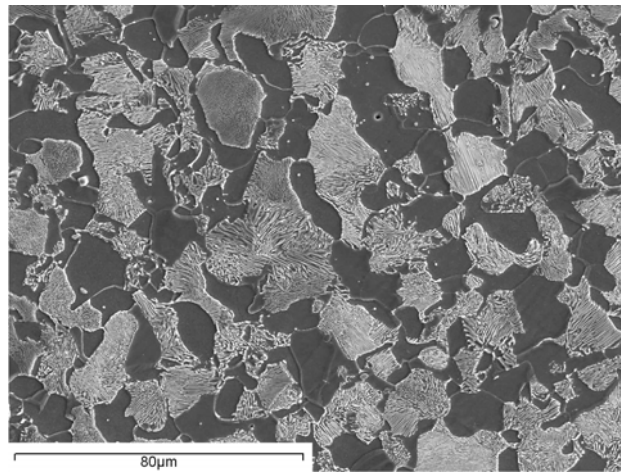


Figura 4.3. Microestructura del acero 1045 recocido 2h a 840 °C y enfriado en horno (RH).

También se siguen apreciando los precipitados de sulfuros y óxidos repartidos por todo el material. Debido a la lenta velocidad de enfriamiento, que favorece los procesos difusivos de los elementos aleantes y a la facilidad de formación de óxidos y sulfuros, por su baja energía de formación, estos precipitados se aprecian en mayor cantidad que en el material base de partida, pero con un menor tamaño.

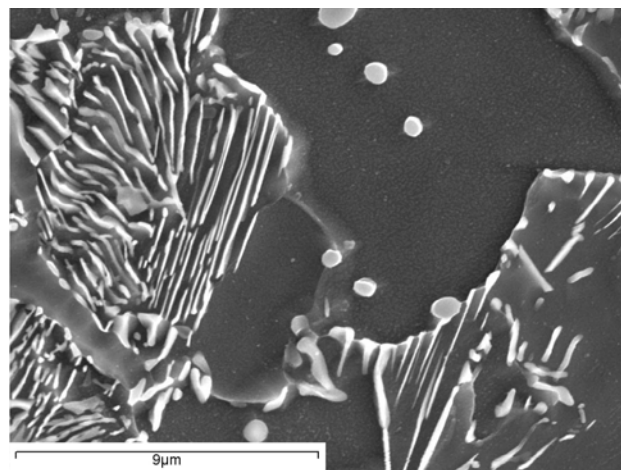


Figura 4.4. Microestructura del acero 1045 recocido 2h a 840 °C y enfriado en horno (RH).

Cuando el acero una vez homogeneizado es sometido a un enfriamiento más rápido (RN), el tamaño de grano generado es menor y la estructura de las láminas de cementita es más fina y con menor distancia interlaminar (Figura 4.5).

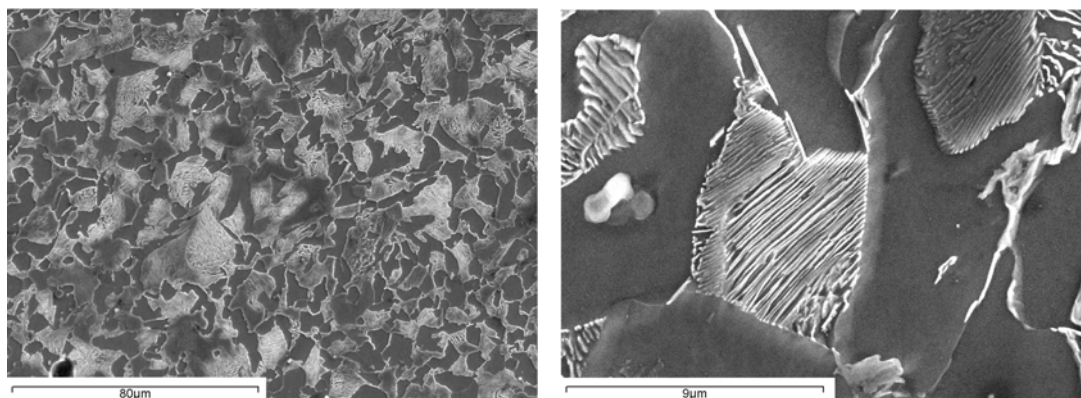


Figura 4.5. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 870 °C y enfriado al aire (RN).

Un enfriamiento al aire (RN) proporciona una microestructura de perlita muy fina, que solo se resuelve a grandes aumentos. Se puede apreciar también como durante el proceso de enfriamiento no se ha producido la precipitación de inclusiones de óxidos o sulfuros como sucedía con el tratamiento de recocido, comentado anteriormente. La velocidad de enfriamiento en estas condiciones es demasiado rápida para que se produzca la difusión de los elementos formadores de inclusiones (O, S, Mn, Mg, Al), los cuales se mantienen en solución sólida con el resto de los elementos de aleación dentro de la estructura del material.

Cuando es aplicado un tratamiento térmico de *temple*, el acero de partida es llevado a temperaturas de homogeneización durante un cierto tiempo y seguidamente se enfría de forma que produzcan transformaciones de no-equilibrio como la bainita y martensita.

La velocidad de enfriamiento en el proceso de *temple* determina las fases formadas y su proporción, como se puede observar en el diagrama CCT de la Figura 4.6 para el acero 1045.

Con el fin de comprobar la influencia de la velocidad de enfriamiento en la modificación de la microestructura se realizaron dos tipos de temple con distinta severidad. El temple en aceite supone una menor velocidad de enfriamiento que el temple en agua, por lo que se puede esperar, en función del diagrama, que el temple en aceite forme diferentes fases aparte de martensita.

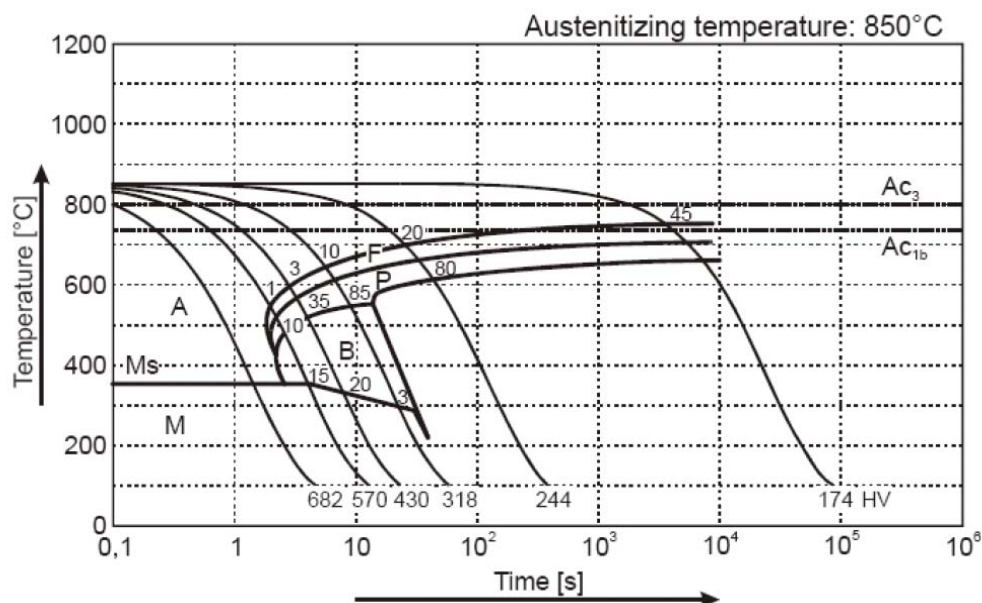


Figura 4.6. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI 1045.

La microestructura del acero AISI 1045 templado en aceite (TAc) se muestra en la Figura 4.7, donde se aprecia una estructura martensítica con bainita en el límite de grano.

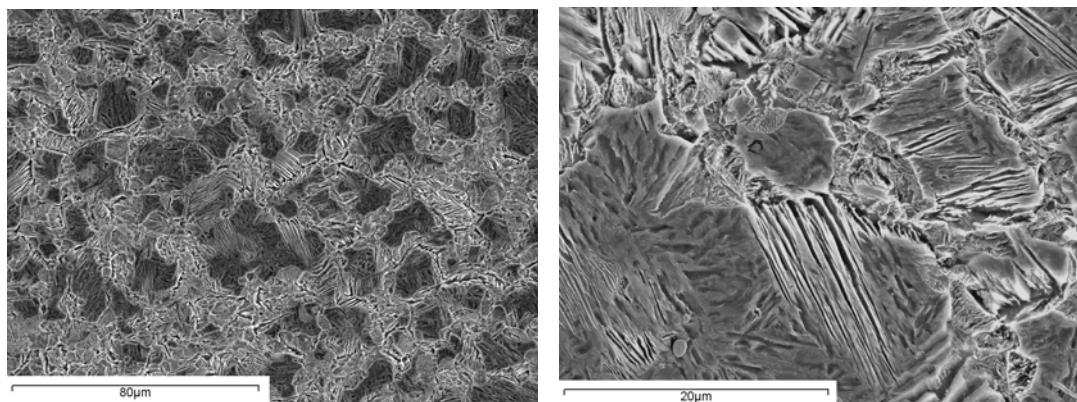


Figura 4.7. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 840 °C y templado en aceite (TAc).

A mayores aumentos (Figura 4.8) se pueden apreciar las finas agujas de bainita superior que se forman desde los límites de grano hacia el interior de estos. Además se observa que la velocidad de enfriamiento ha sido lo suficientemente lenta como para que nucleen láminas de cementita formando perlita en algunas zonas del material.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

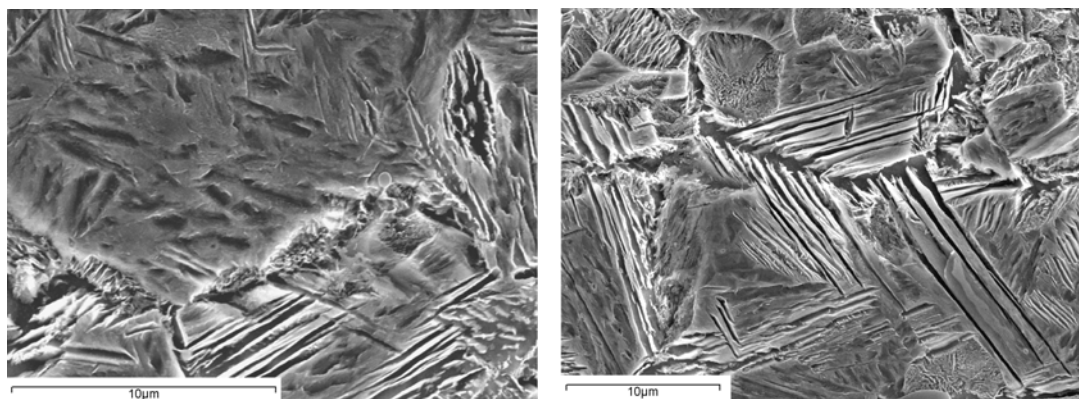


Figura 4.8. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 840 °C y templado en aceite (TAc).

Por otro lado, cuando el temple se realiza en agua (TA_g), el medio de temple es más severo y la velocidad de enfriamiento mayor, por lo que se obtiene una estructura completamente martensítica, como se observa en la Figura 4.9. Esta estructura confiere una mayor dureza al acero.

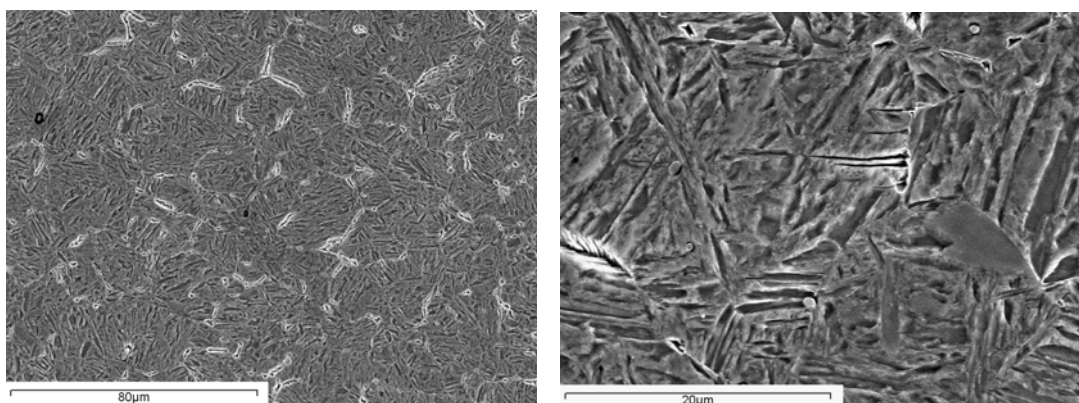


Figura 4.9. Microestructura del acero 1045 solubilizado 2h a 870 °C y templado en agua (TA_g).

En este tipo de aceros al carbono, normalmente el temple se utiliza para realizar posteriormente un proceso de revenido, mediante el cual aumente la resistencia y la tenacidad del acero, obteniendo, por calentamiento de la martensita resultante en el temple, una estructura de martensita revenida compuesta por una dispersión de cementita en una matriz ferrítica.

Cunado es aplicado un proceso de revenido (TR) se promueve la difusión de los átomos de carbono de la martensita, que dan lugar a carburos o a la pérdida de tetragonalidad de la martensita y por tanto a la restauración de la fase ferrita. En las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se puede observar la evolución en la microestructura del acero con la temperatura de revenido aplicada desde 450 a 650 °C con un tiempo de permanencia de 2 horas.

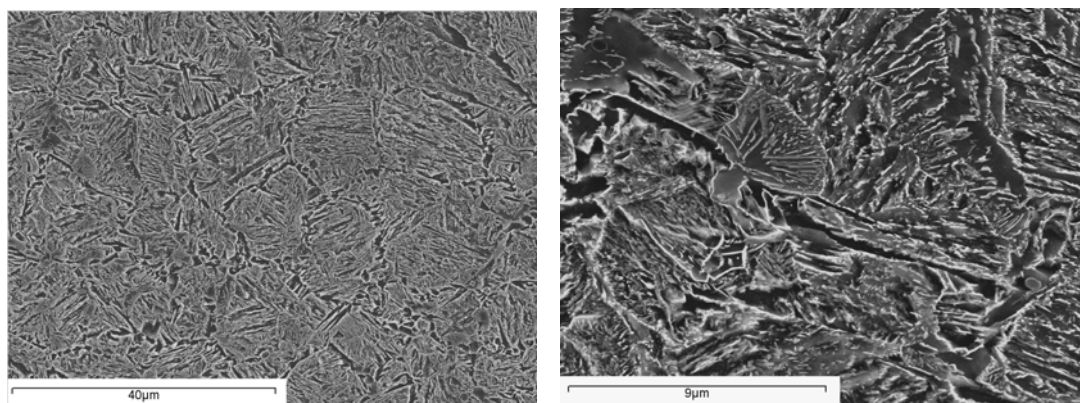


Figura 4.10. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 450°C (TR1).

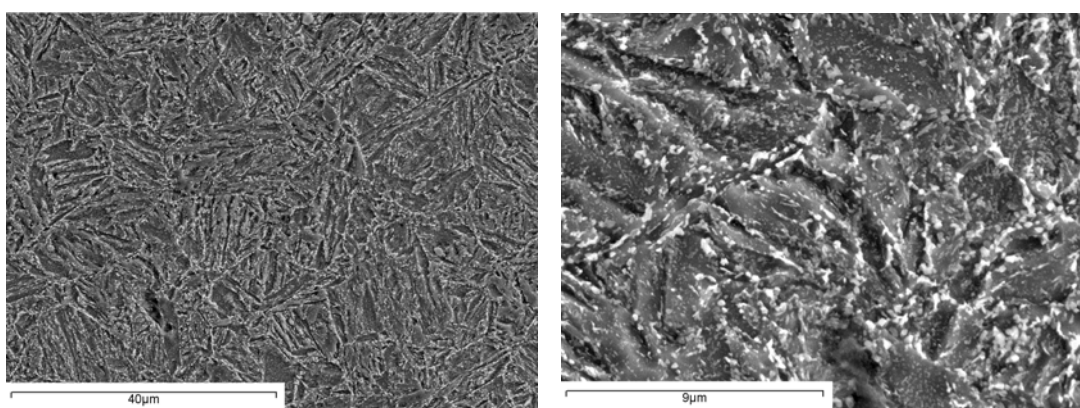


Figura 4.11. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 550°C (TR2).

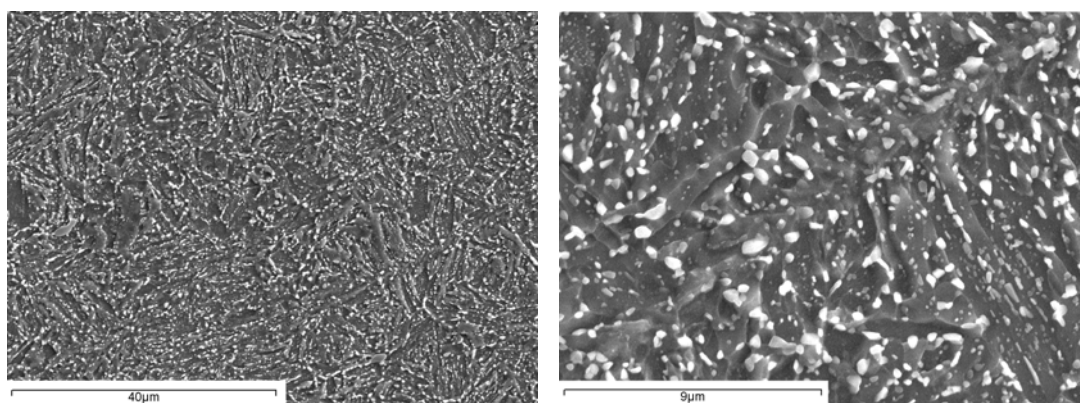


Figura 4.12. Microestructura del acero 1045 Solubilizado 2 horas a 840 °C, templado en agua y revenido 2 horas a 650 °C (TR3).

Se puede comprobar como con el aumento en temperatura de revenido la estructura martensítica desaparece y evoluciona hacia una estructura ferrítica con pequeños nódulos de cementita precipitados de manera uniforme por toda la matriz.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

AISI O2

El acero AISI O2 tiene una composición ligeramente hipereutectoide (0,9-1,0 %C). El aleante mayoritario es el manganeso, elemento gammágeno, el cuál amplía el intervalo de estabilidad de la fase $\alpha+\gamma$. Además el manganeso aumenta el límite elástico y afina la estructura de la perlita, al disminuir el tamaño de grano y provocar un endurecimiento de la ferrita al entrar en solución sólida. La composición de este acero produce un desplazamiento de las curvas de transformación de equilibrio hacia temperaturas y contenidos de carbono inferiores, lo que favorece la transformación martensítica.

Las curvas TTT y CTT de este tipo de aceros (Figura 4.13) están desplazadas hacia tiempos más largos que los aceros al carbono, las líneas M_s y M_f se encuentran a temperaturas superiores aumentando así la templabilidad.

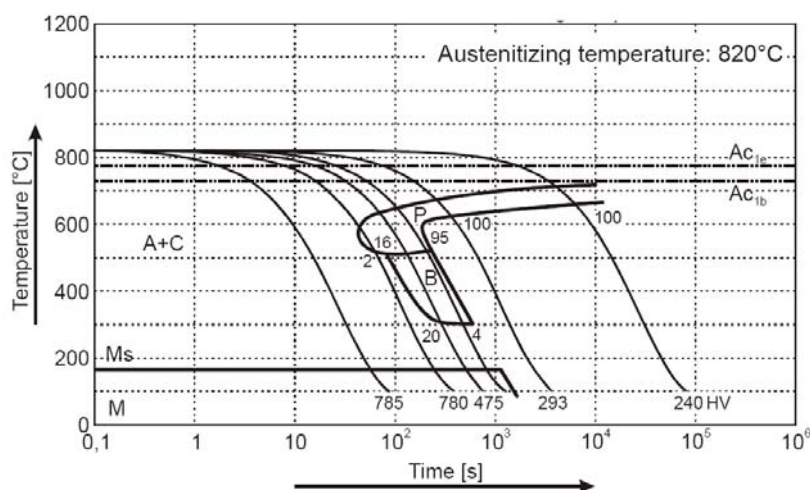


Figura 4.13. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI O2.

La microestructura de este acero en su estado de recepción (MB) puede ser observada en la Figura 4.14, en la cuál se aprecia una estructura homogénea de carburos precipitados en una matriz ferrítica.

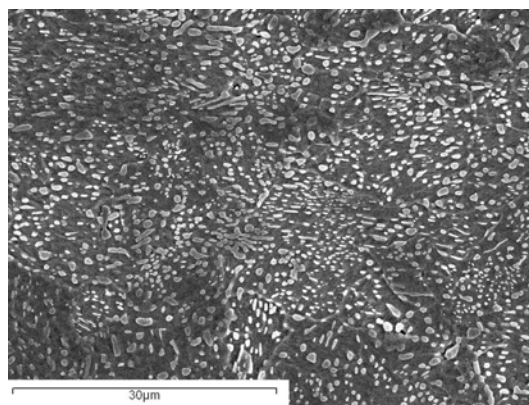


Figura 4.14. AISI O2. Material base (MB). Carburos globulares y laminares en matriz ferrítica.

La morfología de estos carburos indica que el material ha sido sometido a un tratamiento térmico de recocido de globulización que provoca la precipitación de cementita en forma de pequeños nódulos. Este tipo de microestructura confiere al material características de mínima dureza y máxima maquinabilidad, al tiempo que disminuye el peligro de agrietamiento en el temple.

A mayores aumentos, se pueden distinguir diferentes tipos de carburos de distinta morfología (Figura 4.15). El análisis por EDX revela que en ambos tipos de carburos el componente principal es cementita con manganeso en solución sólida. En los carburos con morfología esferoidal se aprecia la presencia de cromo, elemento que favorece la globulización de los precipitados [196].

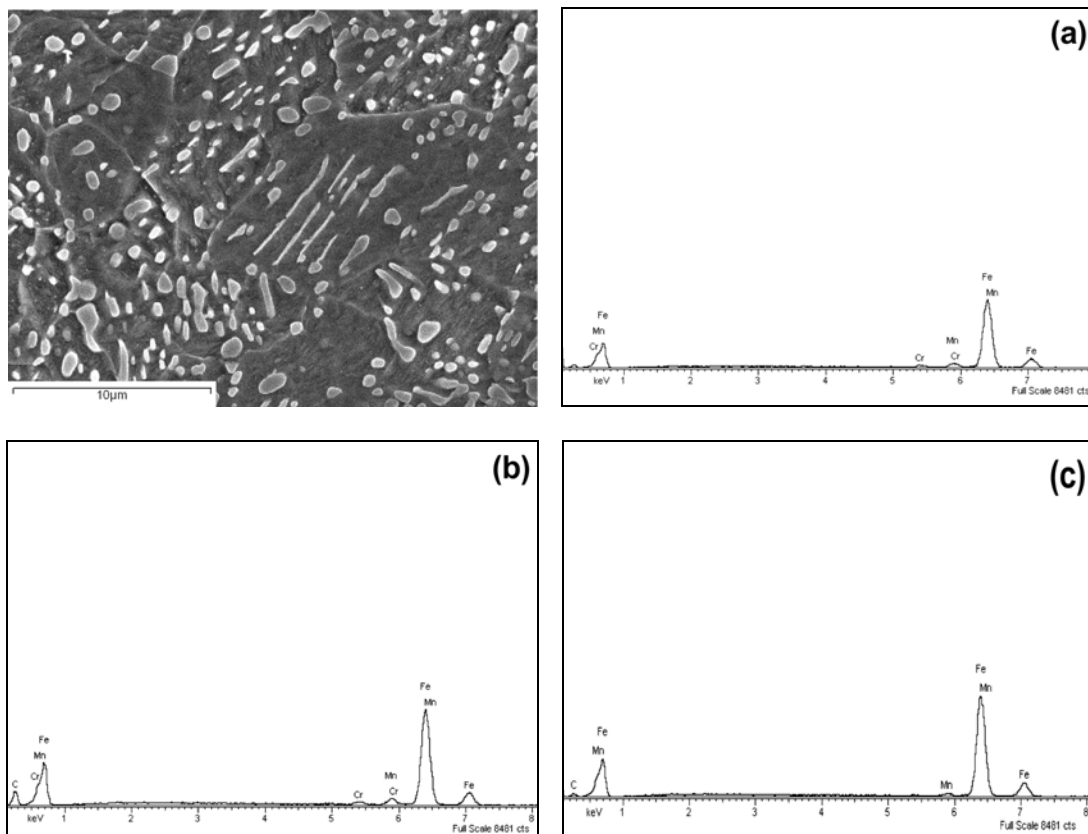


Figura 4.15. Acero AISI O2 (MB). Análisis EDX de (a) matriz ferrítica, (b) carburos globulares y (c) carburos laminares.

Las modificaciones microestructurales introducidas en el acero con la aplicación de tratamientos térmicos vendrán asociadas a características mecánicas específicas para aplicaciones determinadas. Cuando es aplicado un tratamiento de *recocido* a 850 °C seguido de un enfriamiento lento en horno, la estructura obtenida es la mostrada en la Figura 4.16.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

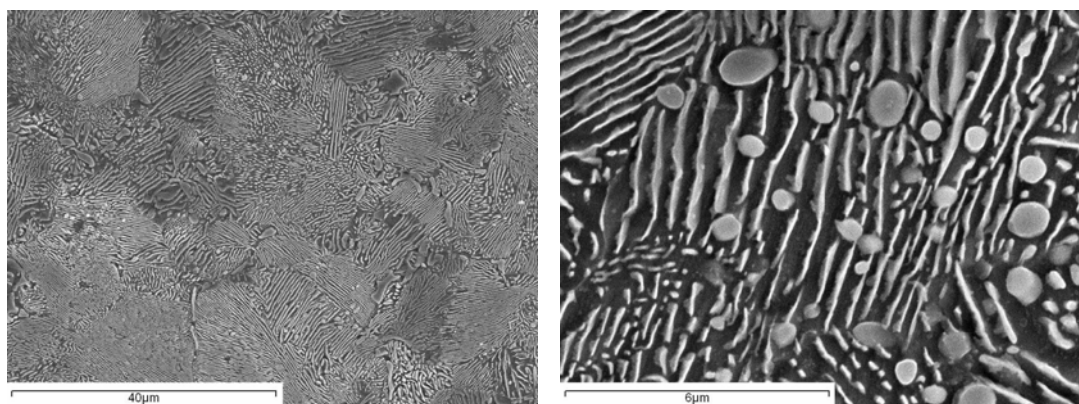


Figura 4.16. AISI O2. Solubilizado 2 horas a 850 °C y enfriado en horno (RH). Carburos globulares en matriz perlítica.

A la temperatura de calentamiento se produce la homogeneización del material, al situarse dentro del campo austenítico del diagrama Fe-C. Un enfriamiento lento origina que se produzcan las reacciones de equilibrio, que en este caso es la reacción eutectoide. El resultado es una estructura laminar compuesta por perlita. En la estructura se pueden distinguir zonas en las que el espaciado y el grosor de las láminas de cementita es mayor debido a las diferentes condiciones de enfriamiento en estas zonas.

Dentro de la estructura perlítica se pueden apreciar zonas de gran densidad de precipitados globulares de cementita que no han llegado a disolverse a la temperatura de austenización, lo que provoca un empobrecimiento en carbono en el material y acerca su composición a la del punto eutectoide (0,8% C), lo que explica la microestructura eutectoide obtenida en lugar de la microestructura hipereutectoide esperada dada la composición del acero.

Además, analizando estos carburos globulares no disueltos (Figura 4.17 (a)) y los laminares (Figura 4.17 (b)) constituyentes de la perlita, se puede comprobar la influencia del cromo en la morfología de la cementita contenida en la estructura perlítica.

Los mayores contenidos en Cr vienen asociados a morfologías esferoidales de los carburos de Fe [196]. Sin embargo, cuando el contenidos Cr es bajo la formación de carburos de Fe laminares está asociada a morfologías laminares.

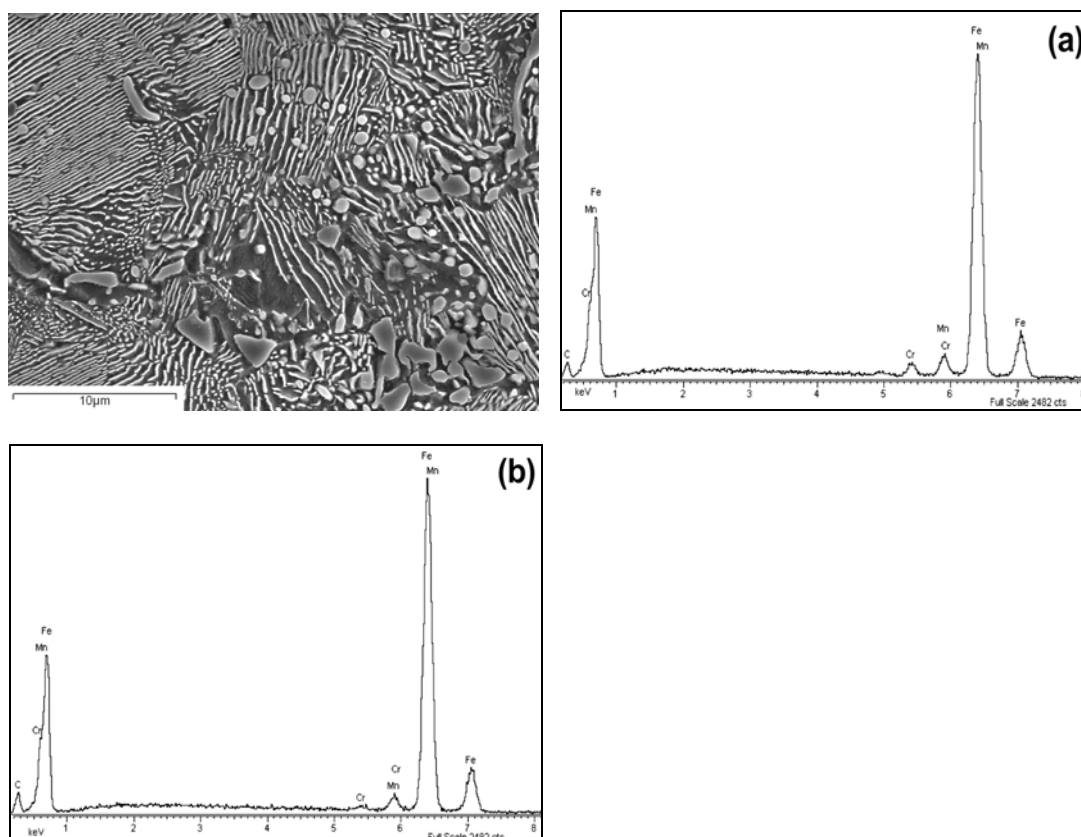


Figura 4.17. Acero AISI O2 Solubilizado 2h a 850 °C y enfriado en horno (RH) Análisis EDX de (a) carburos globulares (b) carburos laminares.

La microestructura obtenida después un tratamiento de solubilización, en iguales condiciones que en caso anterior (850 °C), pero en este caso seguido de un enfriamiento al aire (*normalizado*) (RN) puede observarse en la Figura 4.18.

La clasificación de este acero, dentro de los aceros de herramientas para trabajo en frío, como templable en aceite (Oil Hardening) significa que las transformaciones fuera del equilibrio (bainítica y martensítica) se producen con facilidad al sufrir un enfriamiento no excesivamente rápido y su transformación total en martensita se produce en medios de temple de poca severidad como el aceite.

En este caso, la velocidad de enfriamiento es notablemente mayor que cuando se produce en el horno. Debido a esto, la transformación eutectoide no llega a producirse, obteniéndose finalmente, a temperatura ambiente, una estructura compuesta por ferrita, bainita, algunas colonias de martensita y precipitados de cementita de pequeño tamaño que o no han llegado a disolverse en el proceso de homogeneización, o han precipitado durante el enfriamiento. Los precipitados se concentran en las colonias de bainita y

martensita, en las cuales el porcentaje de carbono es menor y las transformaciones de equilibrio necesitan tiempos mayores para producirse.

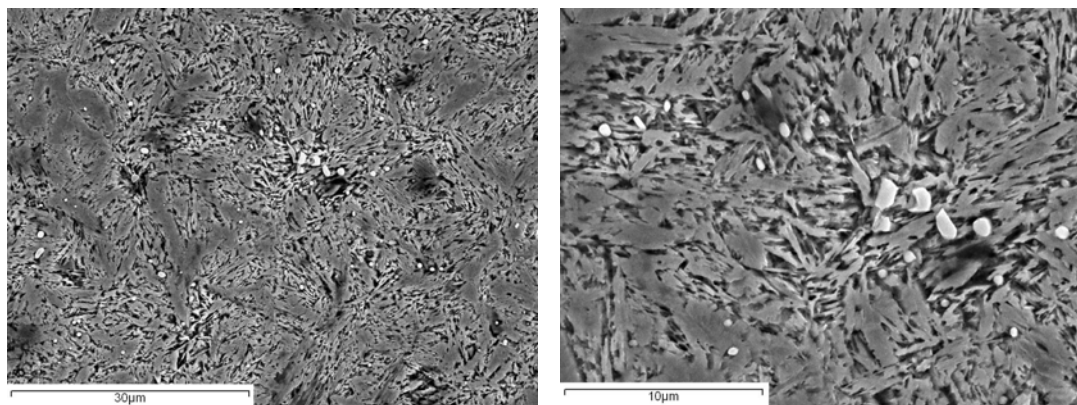


Figura 4.18. Acero AISI O2 Solubilizado 2h a 850 °C y enfriado en aire (RN). Carburos globulares en matriz bainítica.

Cuando es aplicado un tratamiento térmico de *temple* (T), el acero de partida es llevado a temperaturas de homogeneización de 800 °C durante 30 minutos seguido de un enfriamiento en aceite. La microestructura obtenida se muestra en la Figura 4.19, donde se observan placas de martensita dentro de la matriz ferrítica y también gran cantidad de carburos de pequeño tamaño dispersos homogéneamente en la matriz.

La velocidad de enfriamiento en el proceso de *temple* solo ha generado la transformación martensítica en ciertas zonas del material, debido a las condiciones en las que se ha producido el proceso de enfriamiento.

En los análisis EDX de la matriz del acero templado en aceite, se observa la ausencia de cromo. Este hecho es provocado por la formación de carburos de cromo debida principalmente a que existen carburos que no han llegado a disolverse durante la solubilización, bien por la baja temperatura utilizada, bien debido a que a esa temperatura el tiempo de permanencia no ha sido suficiente para llegar a la homogeneización total del material. El cromo en solución sólida presente en la austenita forma carburos que precipitan durante el proceso de enfriamiento. Debido a la alta velocidad de enfriamiento se obtiene una estructura altamente homogénea de precipitados de pequeño tamaño.

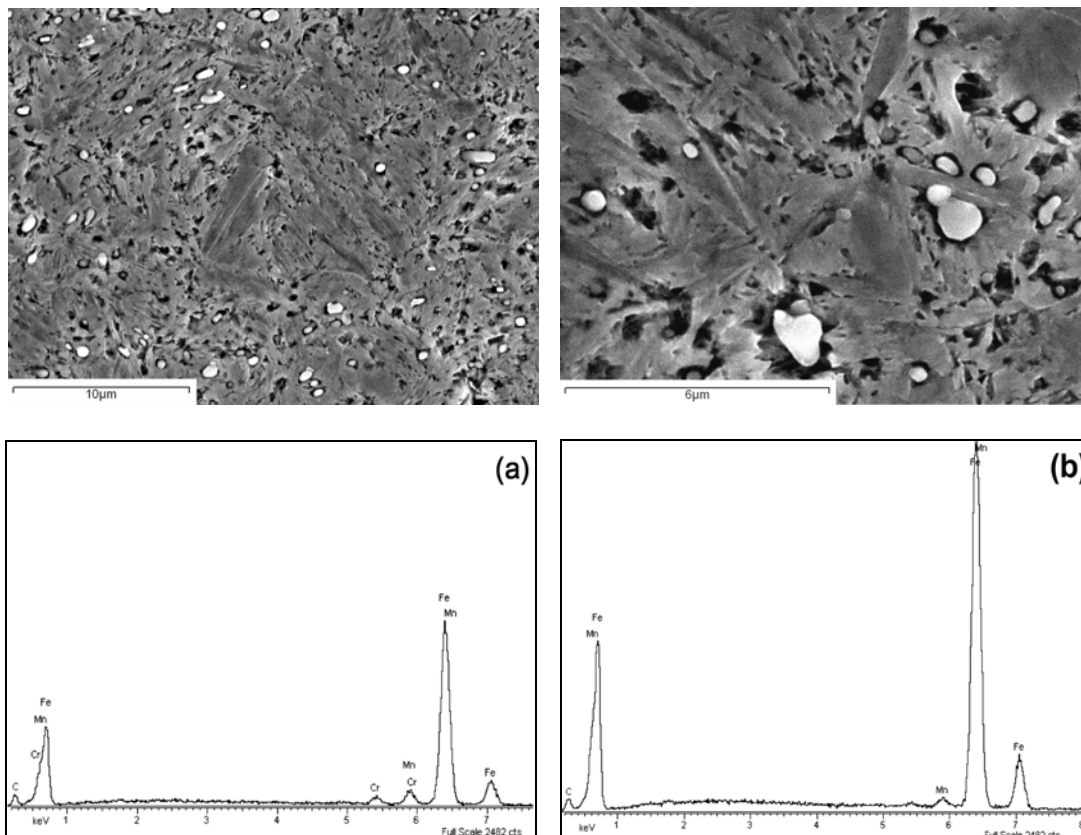


Figura 4.19. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C y templado en aceite (T). Carburos globulares en matriz ferrítico-martensítica. Análisis EDX de (a) carburos (b) matriz ferrítico-martensítica.

En las Figuras 4.20 a 4.22 se observa la evolución del proceso de *revenido*, posterior al *temple*, en función de la temperatura. Durante el proceso de *revenido* se activan las transformaciones difusionales que llevan al acero hacia la estructura de equilibrio, que en este caso sería perlita y cementita, pero debido al efecto producido por los carburos, la composición queda empobrecida en carbono, obteniéndose una matriz ferrítica.

Partiendo de la estructura obtenida en el *temple*, se observa un aumento en el tamaño de los carburos durante el proceso de *revenido*, así como la precipitación de una red de cementita en los límites de grano de la ferrita acicular.

La aparición de cementita es promovida por los fenómenos de difusión activados con la temperatura. Se observa la tendencia del material hacia la estructura de equilibrio con el incremento de la temperatura de *revenido*, desde 150 °C a 250 °C.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

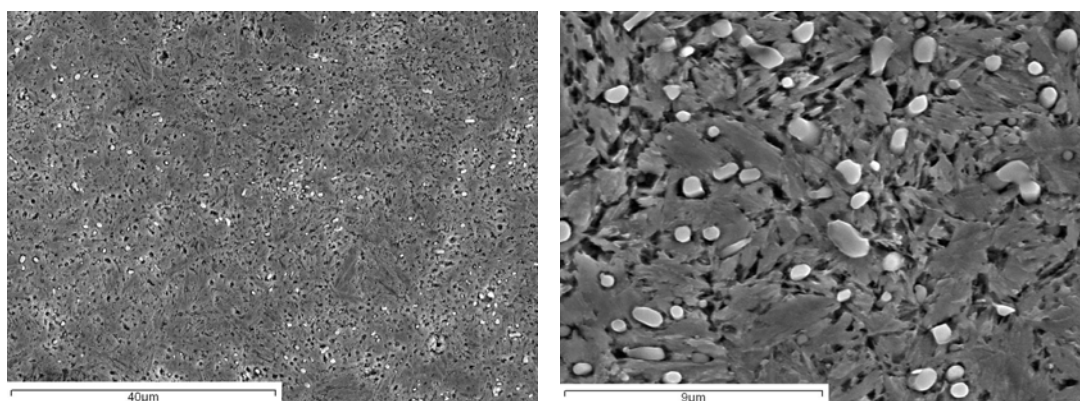


Figura 4.20. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 150 °C (TR1).

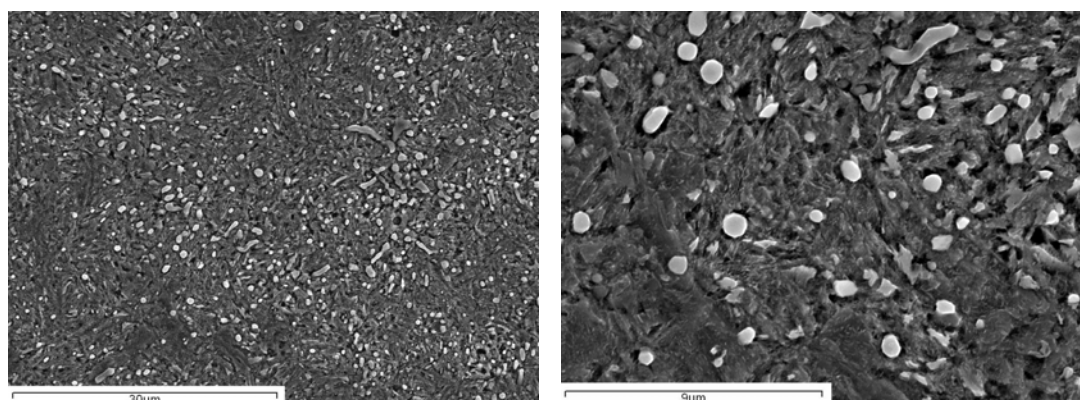


Figura 4.21. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 200 °C (TR2).

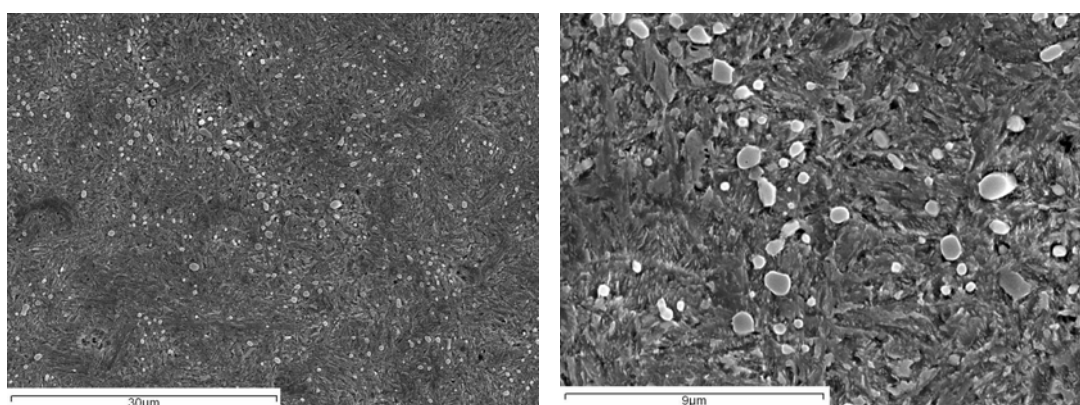


Figura 4.22. Acero AISI O2 solubilizado 30 minutos a 800 °C, templado en aceite y revenido durante 2 horas a 250 °C (TR3).

AISI D2

El acero indeformable al cromo se caracteriza por ser un acero de alto porcentaje en carbono (1,5-2%) y cromo (11-13%), lo que les confiere altas propiedades mecánicas y resistencia frente a la corrosión. El cromo es un elemento alfégeno, el cuál amplía el intervalo de estabilidad de las fase α al tiempo que, debido a su afinidad por el carbono se caracteriza por ser un elemento formador de carburos. La composición de este acero produce transformaciones en el diagrama TTT de este acero (Figura 4.23) desplazando las temperaturas de transformación respecto al diagrama Fe-C.

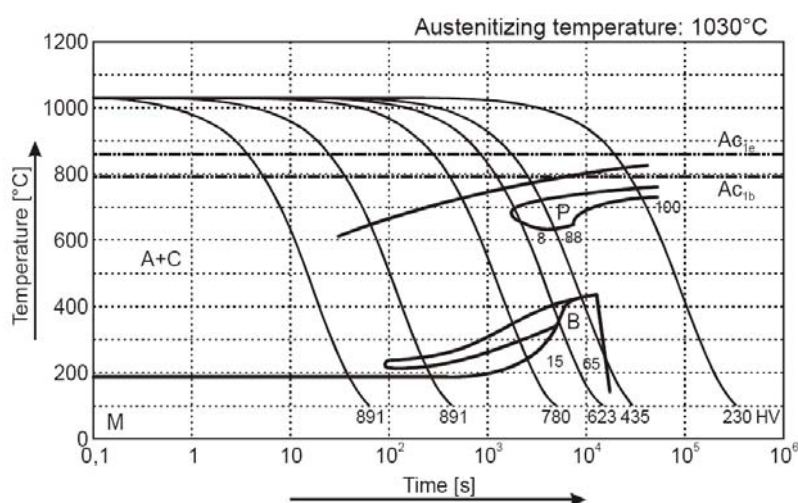


Figura 4.23. Diagrama de enfriamiento continuo (CCT) para el acero AISI D2.

La Figura 4.24 muestra la microestructura de este acero en su estado de recepción. Se puede apreciar que se trata de una estructura compuesta por carburos precipitados en una matriz ferrítica (base Fe_{α} en solución sólida con Cr).

Tal estructura y composición de la matriz es debida al alto contenido en cromo de este acero, que amplía y estabiliza el campo ferrítico de los aceros.

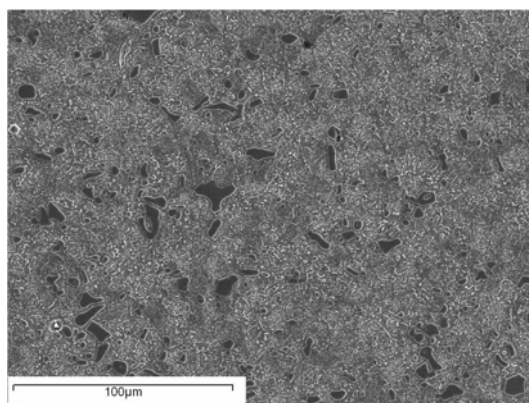


Figura 4.24. Acero AISI D2 en estado de recepción (MB). Carburos en matriz ferrítica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A mayores aumentos (Figura 4.25) se aprecia que dentro de la matriz, se pueden distinguir tres tipos de carburos con diferente morfología y composición. Los precipitados de mayor tamaño son carburos de Cr-Fe-V-Mo, de fórmula $(\text{Cr}\cdot\text{Fe}\cdot\text{V}\cdot\text{Mo})_7\text{C}_3$. Los precipitados de menor tamaño son carburos de Fe-Cr-V, cementita que precipita con morfología laminar y globular. Como ya se comentó anteriormente, la morfología globular de la cementita se debe al contenido en cromo, elemento que favorece la globulización de los precipitados [196].

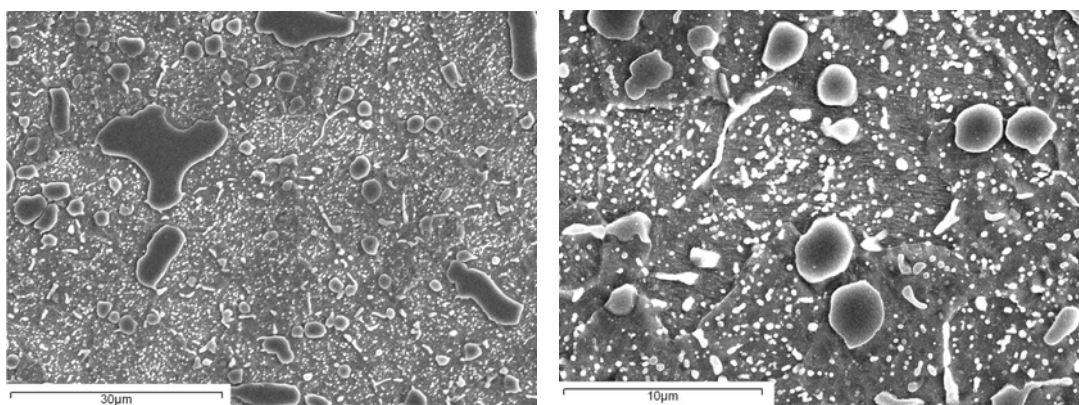


Figura 4.25. Acero AISI D2 en estado de recepción (MB). Detalle de los diferentes tipos de carburos dispersos en el acero.

La microestructura obtenida para un enfriamiento en horno (Figura 4.26) es la microestructura de equilibrio para un acero hipereutectoide de esta composición, la cuál se compone de una matriz ferrítica en la cuál se encuentran dispersos carburos de composición M_7C_3 y M_{23}C_6 . La composición de estos carburos es función de los elementos de aleación formadores de carburos (V, Cr, Mo, Fe).

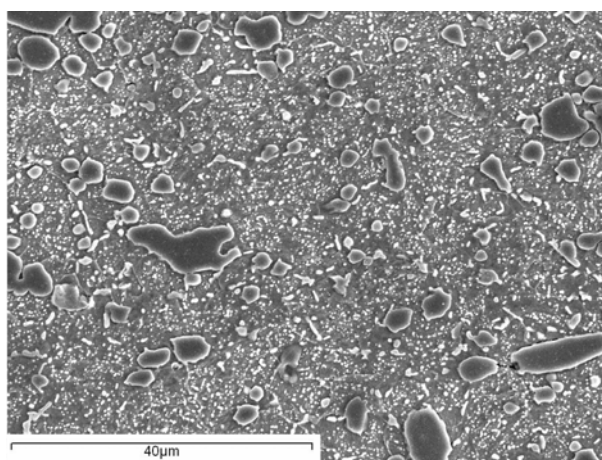


Figura 4.26. Acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875 °C y enfriado en horno (RH).

En la micrografía se aprecia una estructura homogénea con un gran número de carburos globulares de pequeño tamaño (cementita globular), carburos de cromo de gran tamaño y cementita precipitada en límite de grano dentro de una matriz ferrítica. El análisis de los precipitados se recoge en la Figura 4.27, donde se observa la diferencia de composición de los diferentes precipitados y la proporción de sus componentes, la cuál es la causa de la diferente morfología y tamaño de los distintos carburos.

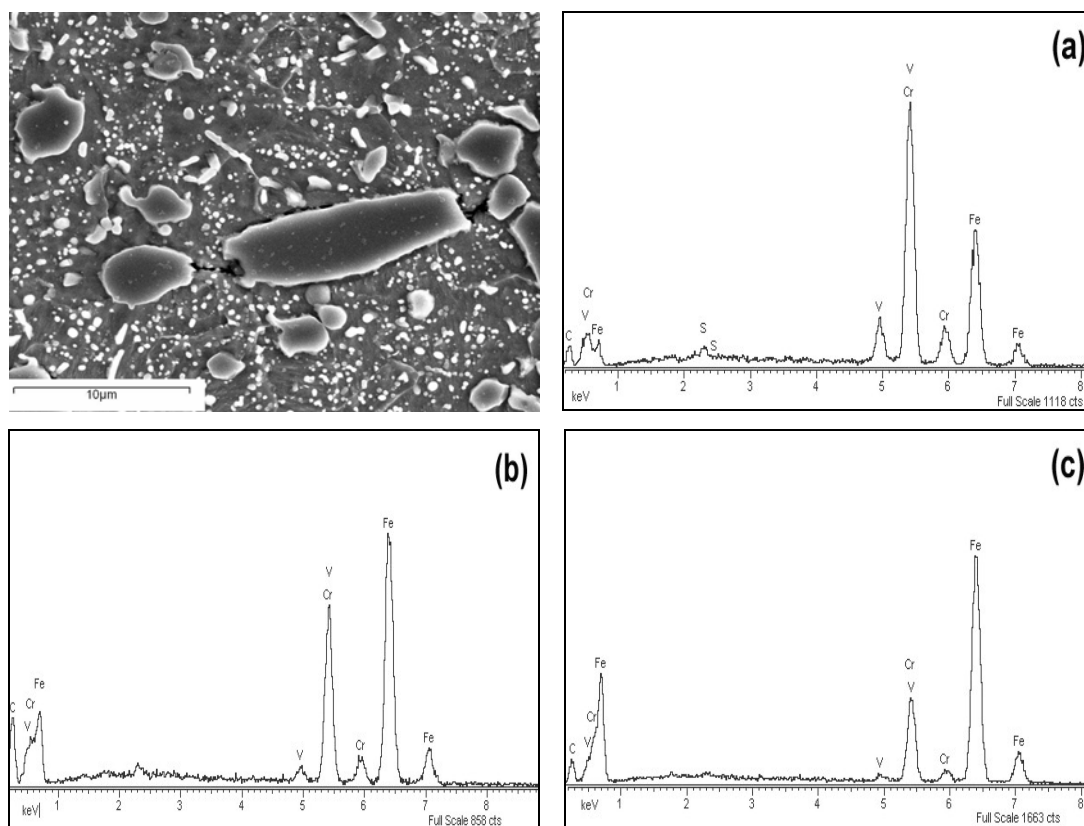


Figura 4.27. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875 °C y enfriado en horno (RH) (a) carburos de mayor tamaño, (b) laminas en límite de grano, (c) carburos globulares pequeños.

En la Figura 4.28 se muestra la microestructura obtenida después de un enfriamiento al aire (*normalizado*), en la cual se pueden distinguir gran cantidad de carburos precipitados en una matriz ferrítica.

A bajos aumentos no se aprecia apenas diferencia con la microestructura del acero en su estado de recocido, y sólo una pequeña disminución en el tamaño de los carburos precipitados con respecto al acero en estado de recepción. Sin embargo, a mayores aumentos, se puede apreciar la microestructura de la matriz ferrítica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

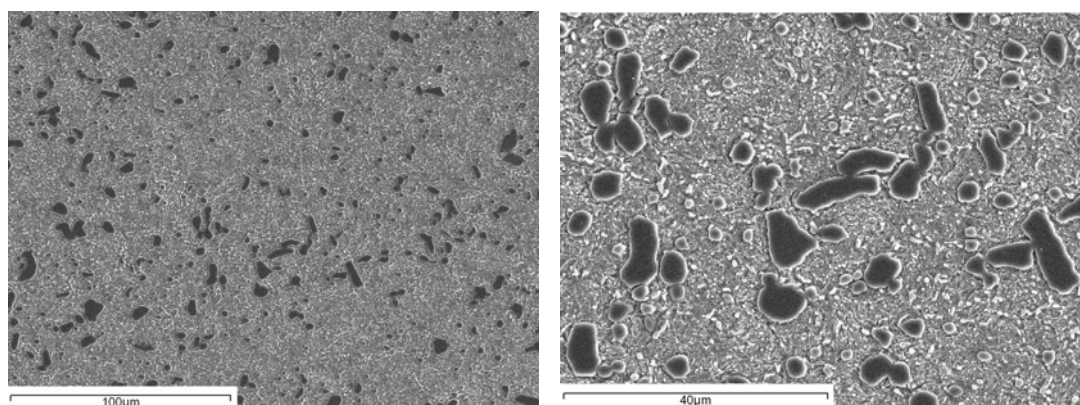


Figura 4.28. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875°C y normalizado (RN).

El enfriamiento al aire tiene lugar a mayor velocidad que en el recocido con enfriamiento en horno, por lo que la difusión del carbono está menos favorecida y la cementita precipita en el límite de grano.

El análisis de los diferentes carburos precipitados se muestra en la Figura 4.29.

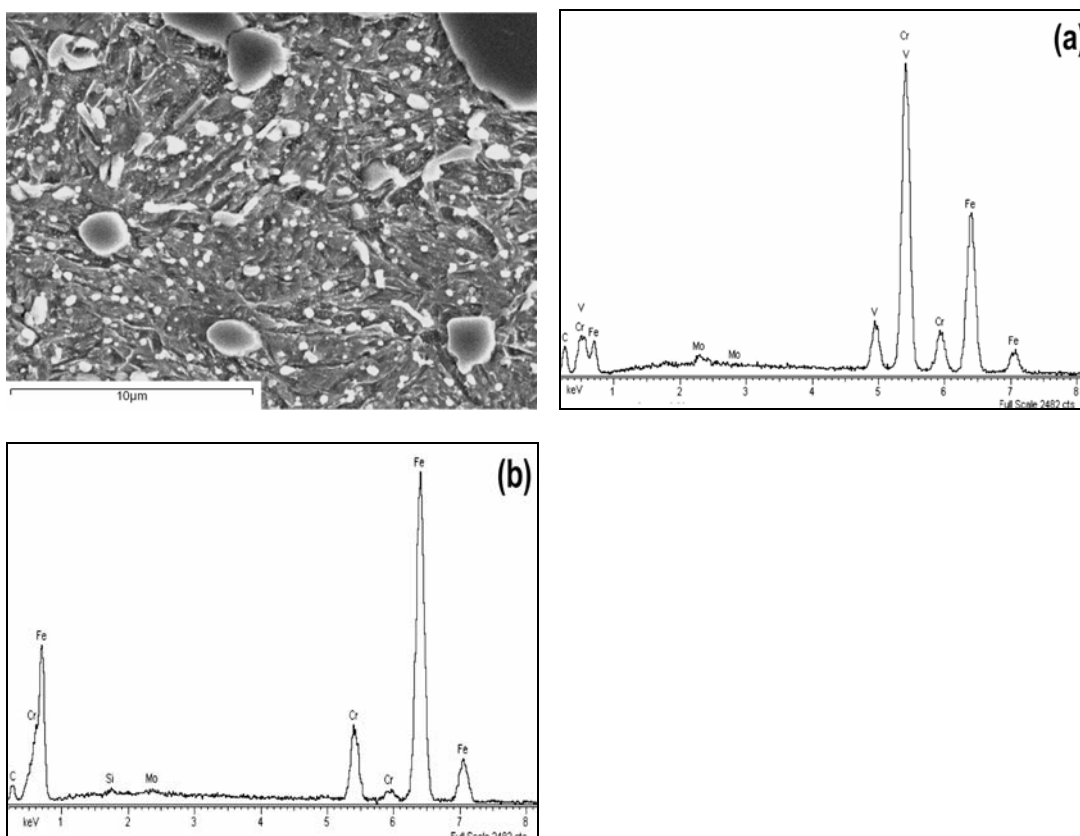


Figura 4.29. Acero AISI D2 solubilizado 2 horas a 875°C y normalizado (RN). Análisis EDX de (a) carburos globulares (b) carburos de pequeño tamaño.

Cuando el acero es sometido a un tratamiento de solubilización a 975° C y posterior temple en aceite, la microestructura obtenida es la que se recoge en la Figura 4.30.

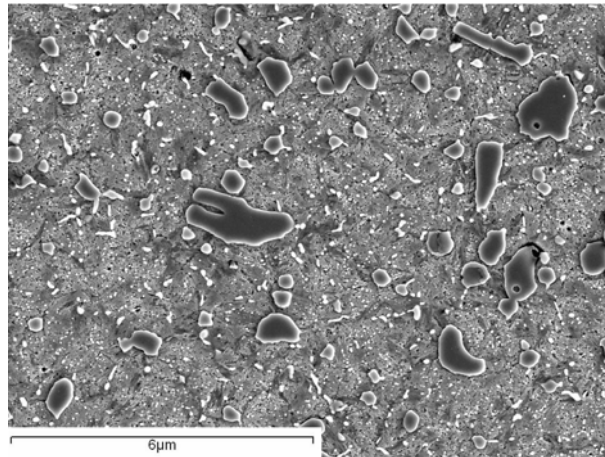


Figura 4.30. Microestructura del acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C y templado en aceite (T). Carbuos en matriz ferrítico-martensítica.

A la temperatura de solubilización a la que tiene lugar el tratamiento, el material se encuentra en un campo bifásico $\gamma + M_7C_3$, por lo que el resto de los carburos tienden a disolverse.

Debido a la velocidad de enfriamiento, durante el temple, se produce la transformación martensítica parcial en algunas zonas del material. No ocurren transformaciones de fase, así pues los cambios microestructurales observados serán debidos a la difusión de los diferentes elementos de la aleación.

La microestructura de temple esta formada por carburos, que no han llegado a solubilizar a la temperatura de temple, en una matriz de estructura ferrítico-martensítica.

A mayores aumentos, se llega a apreciar la presencia de multitud de pequeños carburos dispersos en el seno de la matriz (Figura 4.31), que han nucleado durante el proceso de solidificación y que debido a la velocidad de enfriamiento que limita tanto la difusión de los elementos de aleación como del carbono, quedan en forma de pequeños precipitados.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

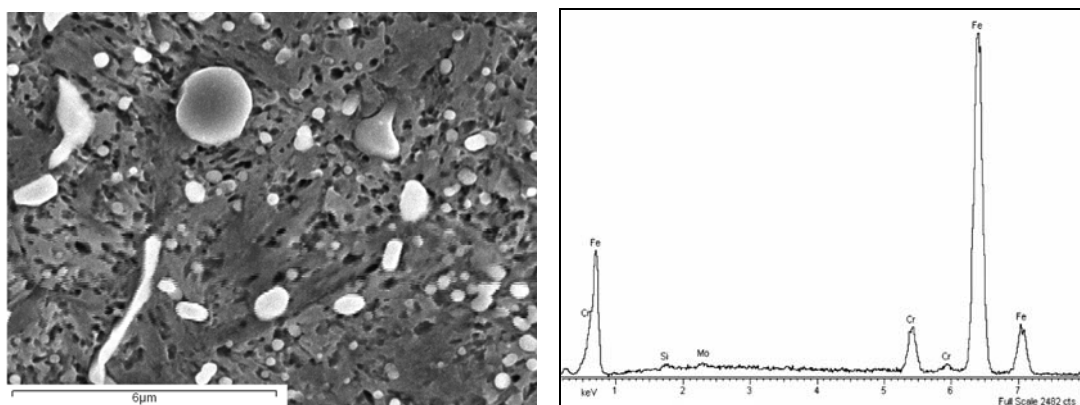


Figura 4.31. Acero AISI D2 templado en aceite (T) Análisis EDX de la matriz.

El análisis composicional de la matriz muestra que se trata de una solución sólida compuesta por Fe-Cr-Mo-Si-C, sin embargo no se detecta la presencia de vanadio. Este elemento es altamente carburígeno, por lo que se deduce que los carburos formados durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización son carburos mayoritariamente de vanadio.

Al igual que sucedía en los otros dos aceros, la microestructura observada la aplicación de los tratamientos de temple y revenido varía en función de la velocidad de enfriamiento (Figuras 4.32 a 4.36).

Al aumentar la temperatura del proceso de revenido, la estructura martensítica, obtenida en el temple, evoluciona hacia una estructura bifásica de equilibrio formada por ferrita y cementita.

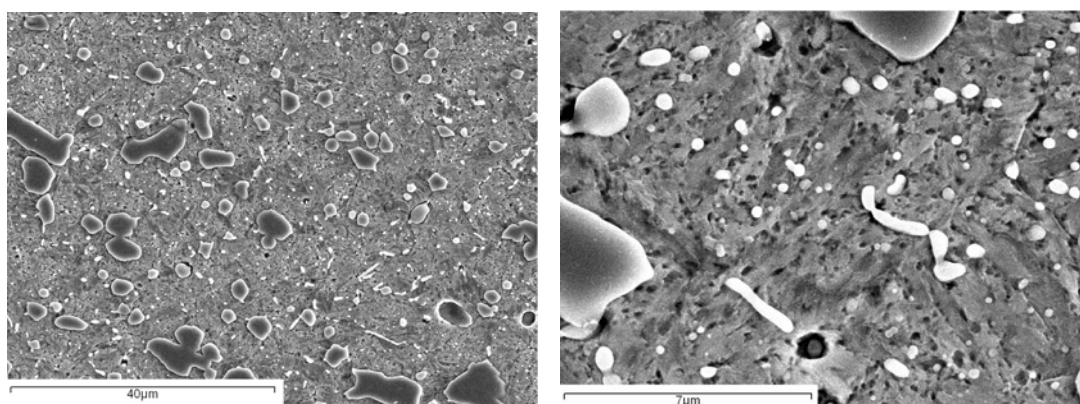


Figura 4.32. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 150 °C (TR1).

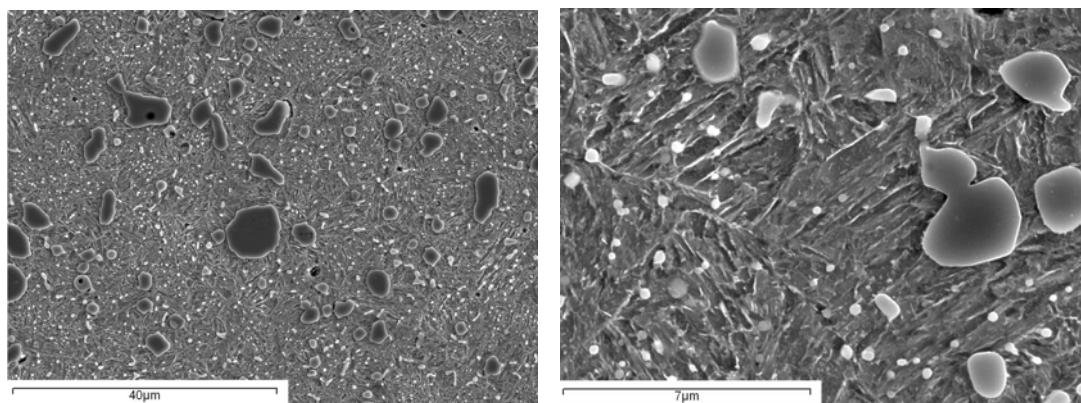


Figura 4.33. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 200 °C (TR2).

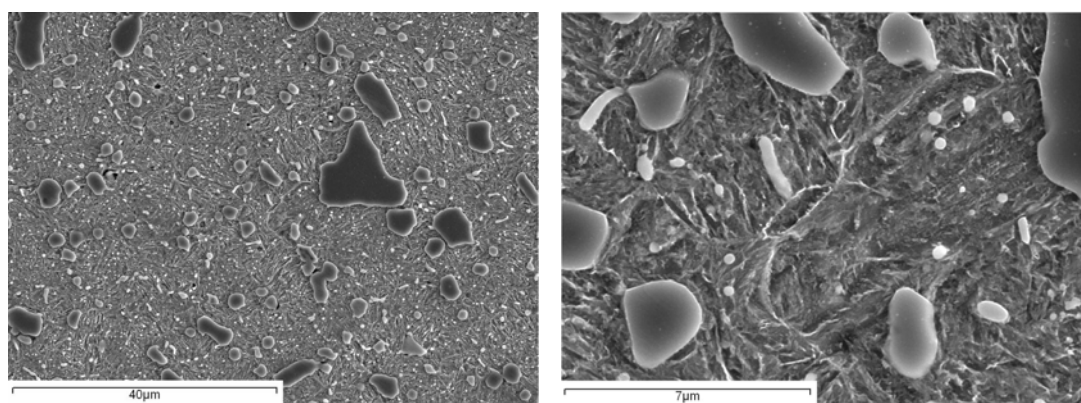


Figura 4.34. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 250 °C (TR3).

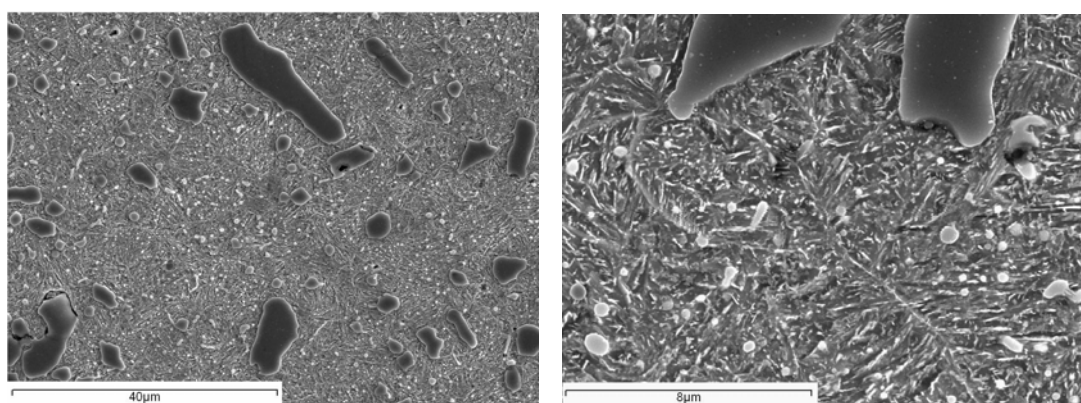


Figura 4.35. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 350 °C (TR4).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

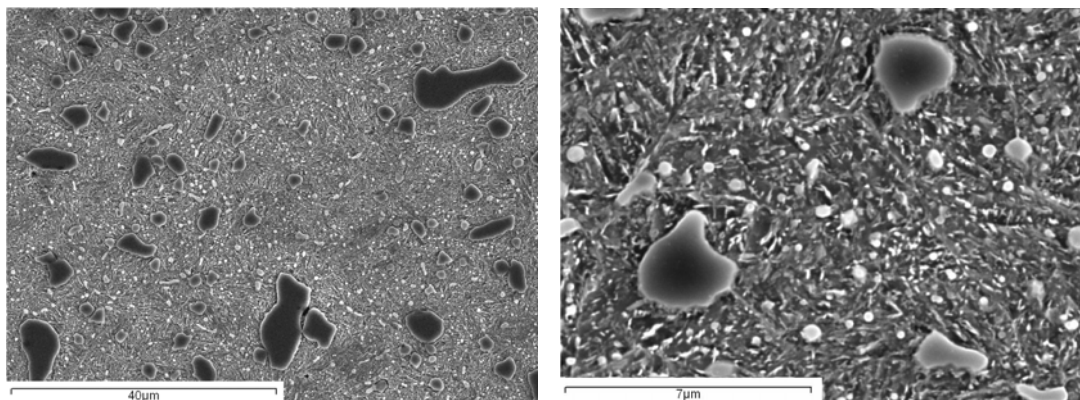


Figura 4.36. Acero AISI D2 solubilizado 30 minutos a 975 °C, templado en aceite y revenido 2 horas a 450 °C (TR5).

En las micrografías obtenidas para los procesos de revenido a diferentes temperaturas se puede apreciar como influye la temperatura en la microestructura del acero estudiado. La transformación de la martensita tiene lugar por difusión, con nucleación y crecimiento hasta llegar a una estructura de cementita precipitada y finamente dispersa en la matriz ferrítica.

Debido al incremento en la temperatura de revenido, se observa como comienza la precipitación de cementita como consecuencia de la difusión del carbono (Figura 4.37). Este efecto provoca la disolución de los carburos de menor tamaño y la precipitación de cementita en los límites de grano ferríticos, evolucionando hacia una estructura de equilibrio, que según el diagrama de fases de este acero sería de tipo perlítico globular.

Este proceso se genera debido a la pérdida de carbono que ocurre en la martensita por efecto de la temperatura, la desaparición de los defectos cristalinos lineales y las dislocaciones. Al tiempo que se regenera la ferrita se produce la nucleación de la cementita en forma de pequeños nódulos. Se produce esta forma de nucleación debido a que es energéticamente más favorable debido a que disminuye la relación entre superficie y volumen.

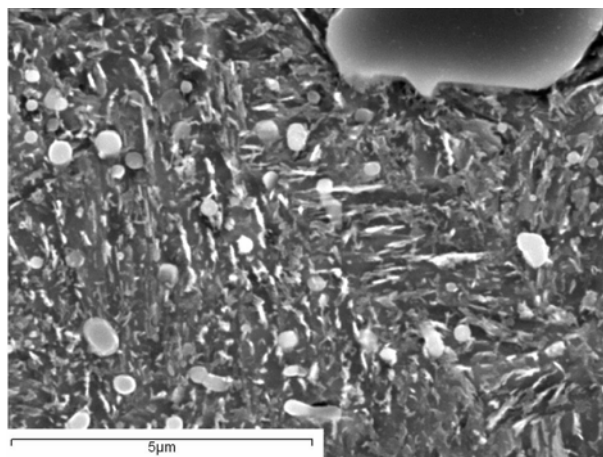


Figura 4.37. Acero AISI D2 Revenido 2 horas a 450 °C (TR5). Detalle de la matriz.

4.1.1.2 Caracterización Mecánica.

Se realizaron medidas de dureza en cada una de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos, con el fin de caracterizar mecánicamente los aceros sometidos a las diversas condiciones térmicas y obtener el tipo de tratamiento termomecánico óptimo para llevar a cabo los ensayos de soldadura por difusión.

Para poder comparar los valores de dureza de los tres aceros se ha realizado un cambio de unidades de HRC a HV siguiendo la norma ASTM E140-02 [195], a partir de la tabla de datos de dureza para aceros no austeníticos. En la Tabla X se muestran los valores de dureza HRC originales obtenidos para los aceros AISI O2 y D2.

Tabla X. Dureza HRC para los aceros AISI O2 y D2.

Tratamiento Térmico		HRC	
		O2	D2
(MB)	Material base	26.3 ±1.0	30.0 ±0.7
(RH)	Recocido	23.9 ±1.2	16.0 ±1.7
(RN)	Normalizado	65.1 ±1.4	49.9 ±1.1
(T)	Templado en aceite	66.9 ±1.0	64.6 ±1.1
(TR1)	Revenido 150 °C	64.9 ±0.5	60.7 ±1.5
(TR2)	Revenido 200 °C	60.3 ±0.4	56.9 ±1.2
(TR3)	Revenido 250 °C	60.0 ±0.3	56.5 ±1.0
(TR4)	Revenido 350 °C		53.8 ±1.1
(TR5)	Revenido 450 °C		55.1 ±0.7

Los valores de dureza obtenidos para cada acero se muestran en las Figuras 4.38 a 4.40, donde se observan las variaciones de dureza en función de los tratamientos térmicos realizados.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los valores de dureza son función de la microestructura alcanzada en cada tratamiento térmico. Son mucho más elevados en los aceros de herramientas O2 y D2 que en el acero 1045 a causa de su contenido en carbono y aleantes, los cuales producen un aumento de los valores de dureza debido a mecanismos de endurecimiento por dispersión. Los elementos aleantes que contienen estos aceros provocan la precipitación de partículas duras en su estructura, lo que les confiere altas propiedades mecánicas.

La estructura más blanda se consigue tras un tratamiento de recocido con enfriamiento en horno, donde se alcanza la microestructura de equilibrio. Mientras que tras el temple (en aceite o agua) se obtienen transformaciones bainíticas y martensíticas que confieren gran dureza al acero. Los valores intermedios dependen de las transformaciones de fase que tienen lugar durante el enfriamiento y los fenómenos de precipitación de fases duras, como en el caso de los carburos.

Estudiando los diferentes aceros por separado y teniendo en cuenta el estudio microestructural previamente realizado, se observa que para el acero 1045 (Figura 4.38), la dureza del material base es superior a la de los tratamientos de recocido y normalizado. Su dureza correspondería a un tratamiento de revenido (*bonificado*). Los resultados obtenidos concuerdan con los datos mostrados en los diagramas CCT para este acero mostrado en la Figura 4.6.

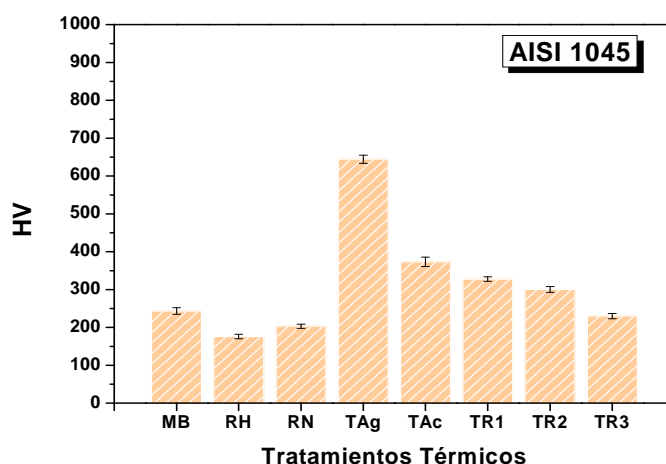


Figura 4.38. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI 1045.

[MB: material base, RH: recocido, RN: normalizado, TAg: templado en agua, TAc: templado en aceite, TR1: revenido a 450 °C, TR2: revenido a 550 °C, TR3: revenido a 650 °C]

Como ya se vio en el apartado anterior, la microestructura obtenida para cada tratamiento térmico define las propiedades mecánicas del material. Así pues, los valores



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

máximos de dureza corresponden a una estructura martensítica, después de un tratamiento de temple en agua. La martensita aporta una alta dureza al material, pero también disminuye su tenacidad. Las propiedades deseadas para este tipo de acero, se consiguen bien con un tratamiento de revenido o bien mediante normalizado. Con estos dos tipos de tratamiento se conseguirán propiedades de dureza y tenacidad intermedias.

En el caso de acero AISI O2 (Figura 4.39), se observa que los valores obtenidos en el material base y con un tratamiento térmico de recocido son similares. Esto se debe a que el acero sin tratar tiene un tratamiento previo de recocido de globulización que aunque proporciona unos valores de dureza similar al recocido simple, aporta mejores propiedades respecto a maquinabilidad y resistencia.

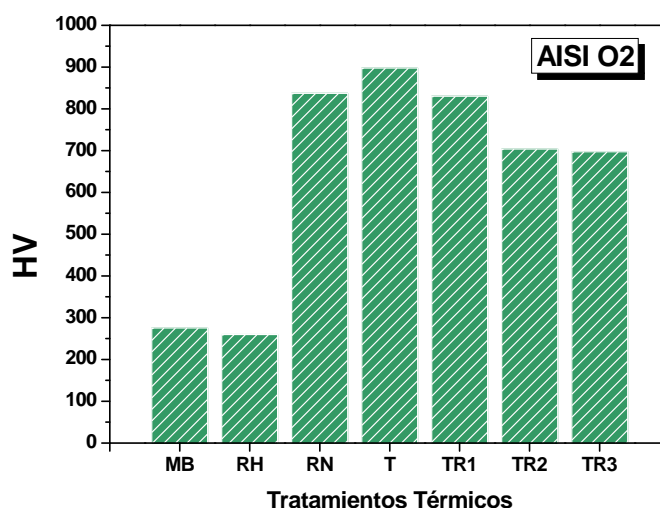


Figura 4.39. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI O2.

[MB: material base, RH: recocido, RN: normalizado, T: templado en aceite, TR1: revenido a 150 °C, TR2: revenido a 200 °C, TR3: revenido a 250 °C]

Cuando el enfriamiento se hace más rápido, los valores de dureza aumentan de manera considerable debido, por una parte, a los efectos endurecedores producidos por los carburos precipitados, y por otra parte a las transformaciones bainíticas y martensíticas. Tras el revenido, se alivian tensiones en el material pero se mantiene el endurecimiento por dispersión, que en este acero es el mecanismo que controla las propiedades mecánicas.

Los resultados obtenidos en el acero AISI D2 (Figura 4.40) son similares a los obtenidos en el O2, sin embargo son menores de lo que cabría esperar debido a su composición química. Estos valores pueden ser debidos a que la temperatura de

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

austenización escogida o el tiempo de permanencia a esta temperatura sean insuficientes, o bien a una posible descarburación de la pieza durante su estancia en el horno. De igual modo puede ser debido a la coalescencia de los carburos de cromo, que disminuyen el efecto de endurecimiento por dispersión.

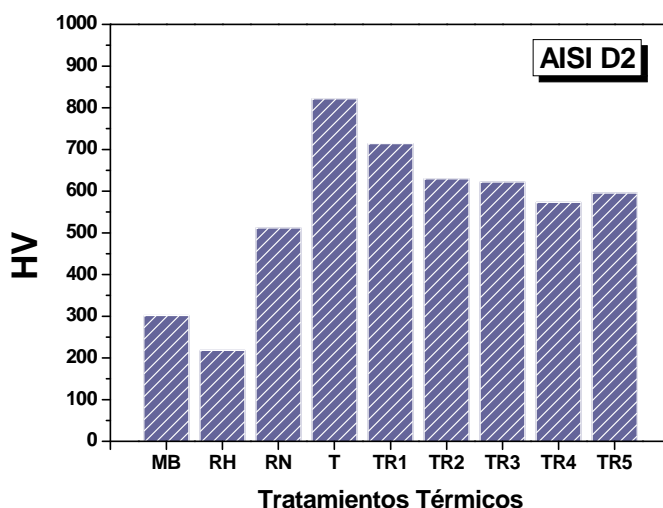


Figura 4.40. Valores de dureza (HV) obtenidos para el acero AISI D2.

[MB: material base, RH: recocido, RN: normalizado, T: templado en aceite, TR1: revenido a 150 °C, TR2: revenido a 200 °C, TR3: revenido a 250 °C, TR4: revenido a 350 °C, TR5: revenido a 450 °C]

La caracterización microestructural realizada revela que las transformaciones durante enfriamientos rápidos tales como normalizado y templado producen transformaciones no completas, obteniendo fases ferríticas que resultan en una menor dureza que las fases bainíticas o martensíticas.

4.1.2 Ensayos de Compresión a Alta Temperatura

Estudios del comportamiento a compresión a alta temperatura para diferentes aceros fueron realizados en el grupo de investigación en trabajos previos [136]. En este apartado se muestran brevemente los resultados obtenidos con el objeto de tener una visión global del comportamiento de los tres aceros utilizados.

El estudio realizado del comportamiento a compresión del acero AISI 1045 [136] con la temperatura se resume en la Figura 4.41, donde se puede ver la disminución en las propiedades mecánicas de este acero al carbono cuando es sometido a un esfuerzo prolongado a compresión y a temperaturas cercanas a la de austenización. Con estos



datos se dedujo una ecuación experimental para estimar el límite elástico del material y aplicarlo en procesos de soldadura por difusión dinámica.

Es importante recalcar en este punto, que el estudio ha sido llevado a cabo a través de ensayos simples y que sólo proporcionan una estimación del comportamiento a compresión de los distintos aceros estudiados y en las condiciones ensayadas. No se ha realizado un estudio exhaustivo del comportamiento mecánico a elevada temperatura, puesto que para los procesos de soldadura por difusión dinámica sólo es necesario tener una referencia del límite elástico del material a la temperatura utilizada, con el objeto de evitar deformaciones macroscópicas en la pieza. Es decir, se trabaja en el campo elástico, aplicando tensiones de compresión por debajo del límite elástico a la temperatura de trabajo y durante un corto espacio de tiempo.

Los resultados obtenidos en los ensayos de compresión a alta temperatura realizados para los aceros AISI O2 y AISI D2 se detallan a continuación. Las curvas esfuerzo-deformación en ensayos de compresión, obtenidas para el acero AISI O2 y AISI D2 se muestran en las Figuras 4.42 y 4.43. En estas curvas, se aprecia una gran disminución en las propiedades mecánicas con el aumento de la temperatura, así como un gran aumento de la deformación plástica, asociado a fenómenos de fluencia.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

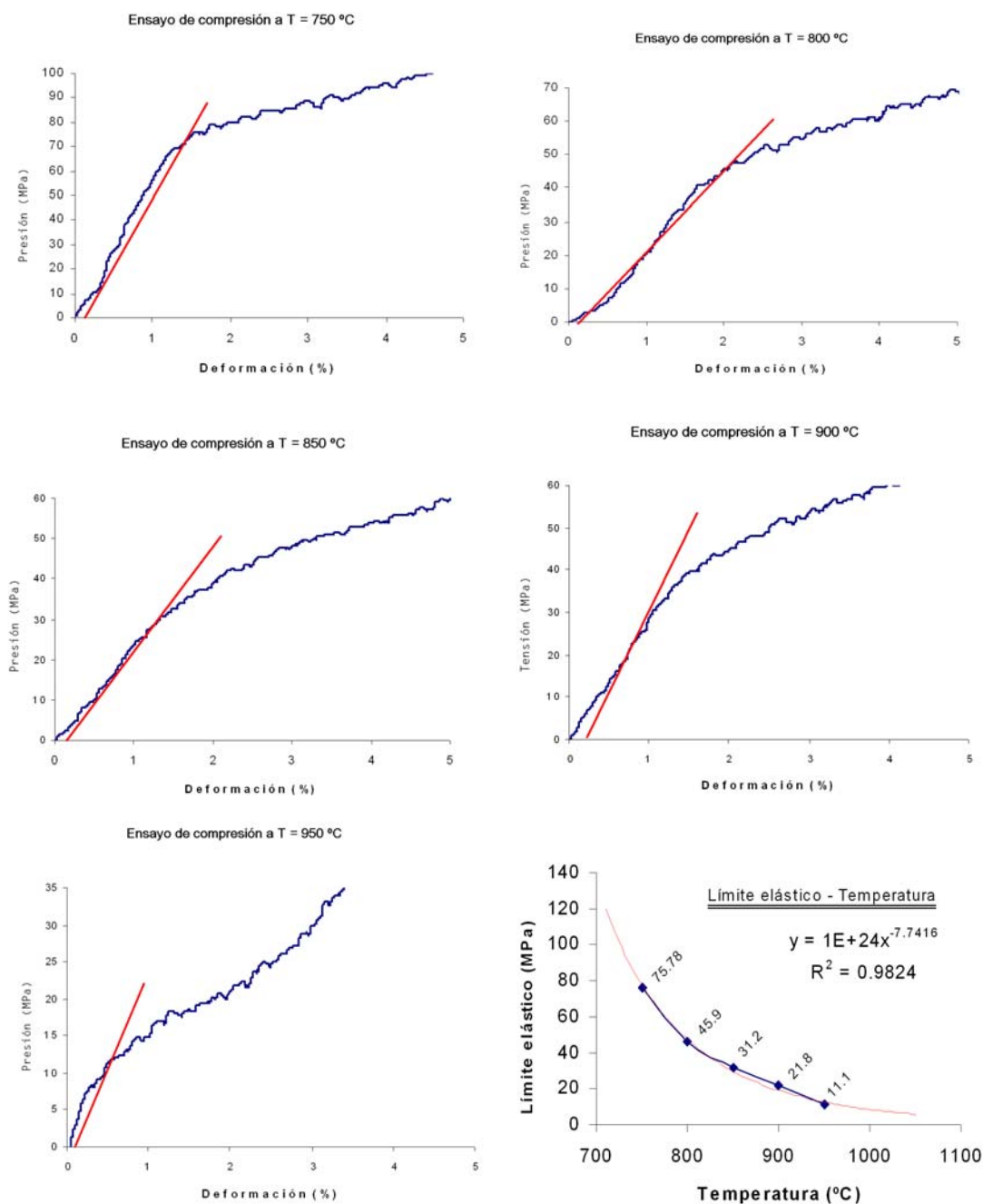


Figura 4.41. Curvas obtenidas en los ensayos de compresión a alta temperatura para el acero AISI 1045 y curva de variación del límite elástico con la temperatura de ensayo [136].



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

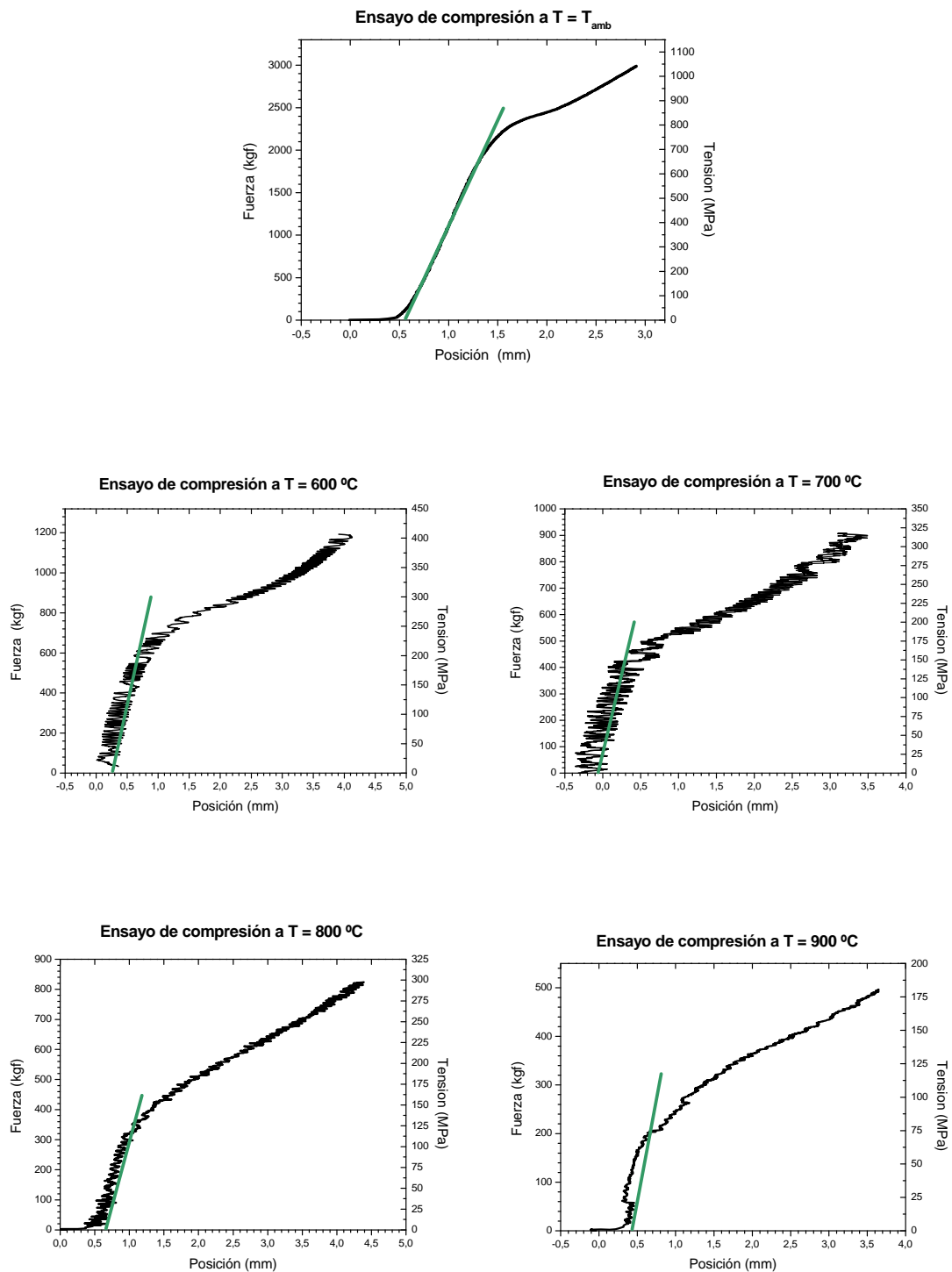


Figura 4.42. Curvas esfuerzo-deformación del acero AISI O2 a las diferentes temperaturas de ensayo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

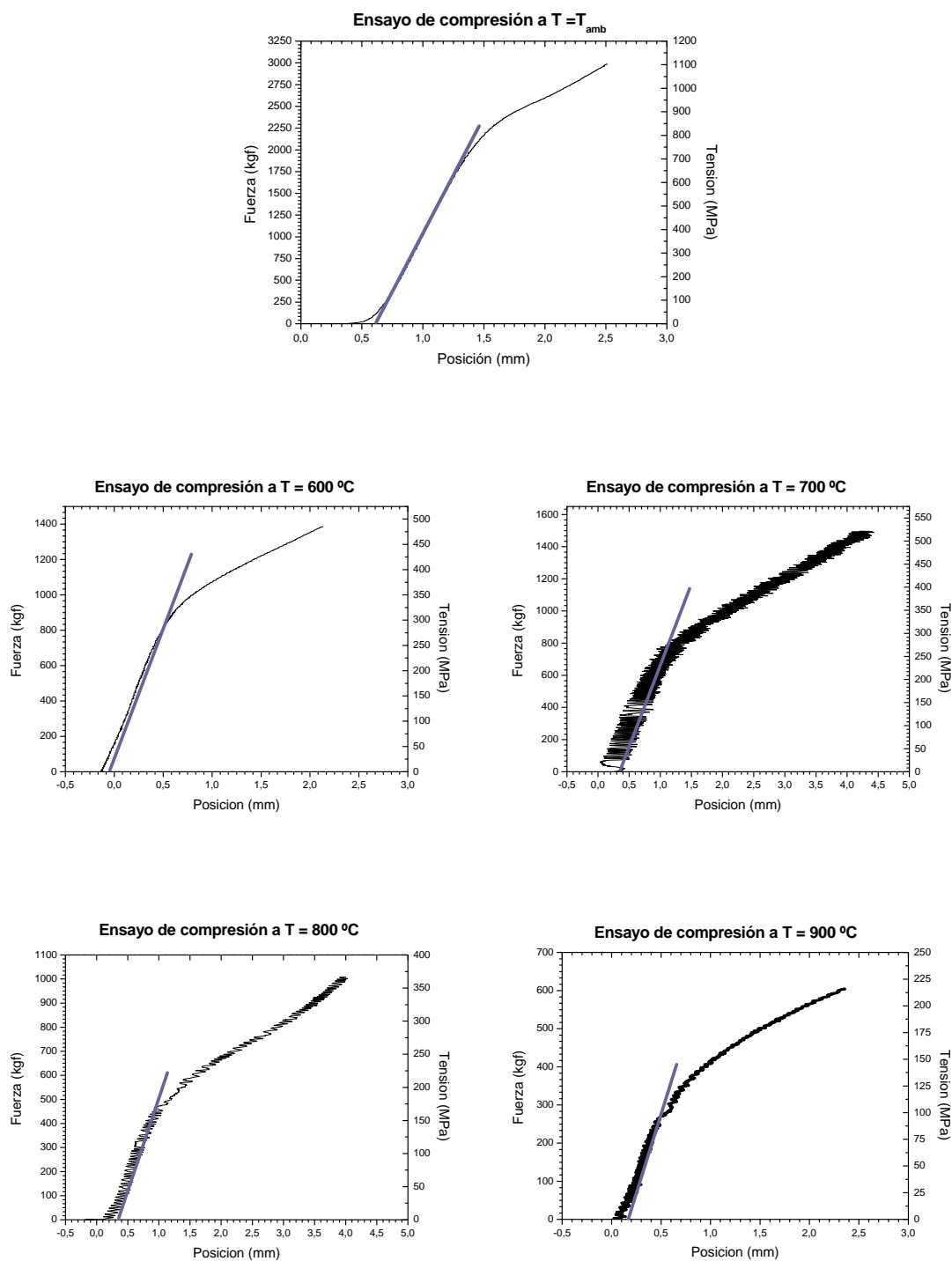


Figura 4.43. Curvas esfuerzo-deformación del acero AISI D2 a las diferentes temperaturas de ensayo.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las curvas esfuerzo-deformación, obtenidas en los ensayos de compresión, se calcularon los valores del límite elástico para cada temperatura.

Los resultados se representan en la Figura 4.44 donde se verifica un gran descenso en los valores del límite elástico con el incremento de la temperatura. En ambos tipos de acero se observa una disminución de más de un 50% del valor obtenido en el ensayo a temperatura ambiente.

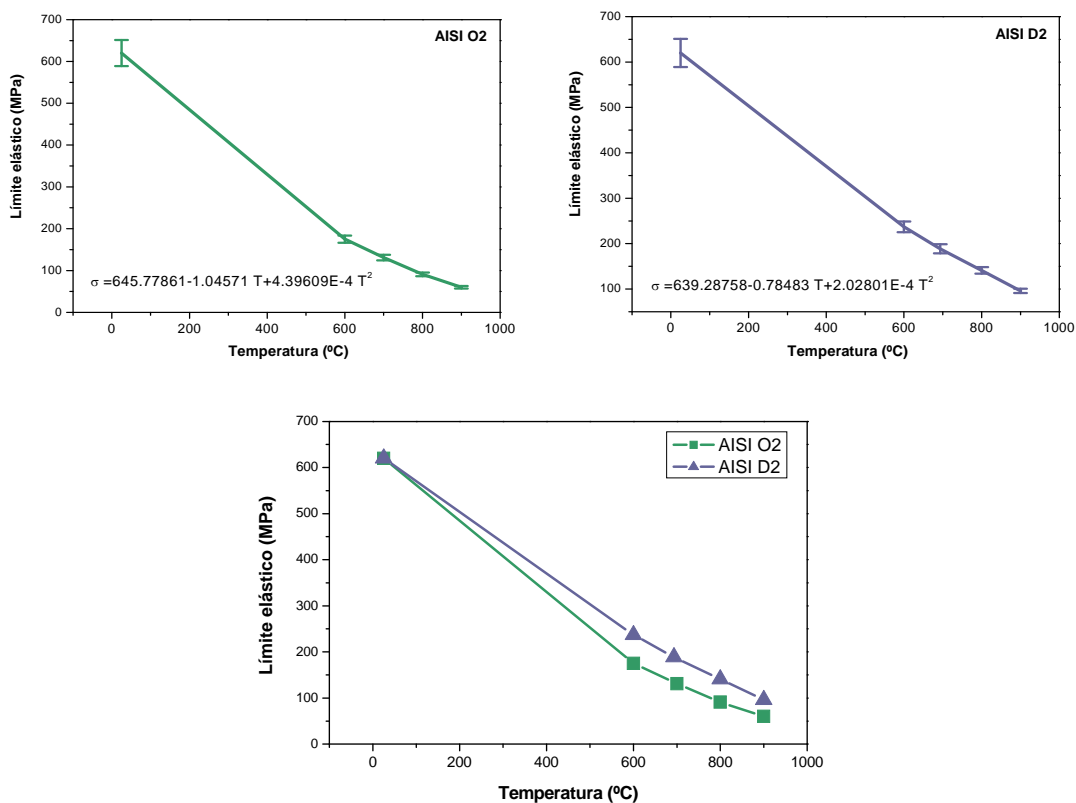


Figura 4.44. Efecto de la temperatura en el límite elástico de los aceros AISI O2 Y AISI D2.

Las ecuaciones obtenidas empíricamente, a partir de los ensayos realizados, que definen la tendencia del límite elástico en función de la temperatura y para cada uno de los aceros, permiten obtener una estimación de las tensiones máximas que soporta el material sin sufrir deformación plástica, en las condiciones en las que se llevarán a cabo posteriormente los procesos de unión. Dichas ecuaciones para los aceros O2 y D2, son respectivamente:

$$\sigma_e = 645.77861 - 1.04571 T + 4.39609 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$\sigma_e = 639.28758 - 0.78483 T + 2.02801 \cdot 10^{-4} T^2$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Puesto que la variación en los valores de dureza es función de la microestructura del material y son proporcionales a los valores de resistencia mecánica del material, en todas las muestras ensayadas a compresión se realizaron ensayos de dureza con el fin de determinar el efecto de la temperatura y deformación en las propiedades mecánicas en los aceros estudiados. Los resultados se muestran en la Figura 4.45 en la cual se observa la variación de propiedades en función de la temperatura de ensayo.

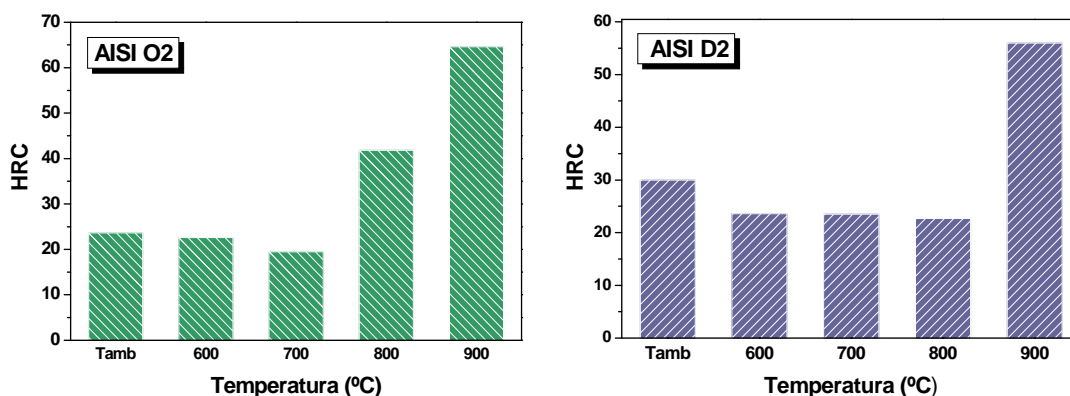


Figura 4.45. Variación de la dureza en función de la temperatura en los aceros sometidos a ensayos de compresión en caliente.

A las diferentes temperaturas de ensayo y condiciones de presión y deformación aplicadas, se pueden producir transformaciones de fase que alteren las propiedades finales del material. La aplicación de presión a temperaturas próximas o superiores a la temperatura A_{r3} produce fenómenos de *recristalización dinámica (DRX)*, *recuperación dinámica (DRC)* y *de transformación inducida por deformación (SIT o DSIT)*. Los efectos de la aplicación de presión y temperatura para estos aceros producen, en función de las condiciones de deformación, temperatura y enfriamiento, el refinamiento de grano, la aceleración en las transformaciones de fase y la estabilización mecánica [197-202].

En el caso de los aceros estudiados se observa que, para ambos aceros, a la temperatura más alta utilizada (900 °C), se produce un aumento de la dureza debido a que durante el ensayo se ha producido la austenización del material, que tras el enfriamiento ha conducido a una microestructura de alta dureza en ambos casos. Esto explica los valores obtenidos de dureza en contraposición a los mínimos valores de resistencia encontrados para esta temperatura. Si se comparan estos valores con los obtenidos tras los diferentes tratamientos térmicos se aprecia que los valores corresponderían con los tratamientos



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

térmicos efectuados con un enfriamiento rápido de temple. Sin embargo los valores de dureza serán menores que para un tratamiento térmico normal de temple debido a procesos de estabilización mecánica. La temperatura de comienzo de la transformación martensítica (M_s) para las muestras deformadas, es 10 °C menor que en las muestras sin deformar. Esta variación puede ser atribuida a fenómenos de estabilización mecánica [10-12]. Las reacciones adifusionales de no equilibrio, tales como la reacción martensítica y bainítica que implican el movimiento coordinado de átomos (intercaras deslizantes). Como resultado de la deformación y de la disminución del tamaño de grano de la austenita, la transformación martensítica se retarda. Este retardo en la transformación martensítica producido por deformación plástica es conocido como estabilización mecánica [203-205]. Debido a este fenómeno, la cantidad de martensita será menor, y por tanto disminuye la dureza del material.

En el acero AISI O2 la temperatura de austenización se encuentra a menor temperatura que en el AISI D2, por lo que ya a 800 °C se consigue llegar a la homogeneización del material. En el acero D2 la austenización del material se consigue a temperaturas superiores debido al efecto que producen los aleantes en las transformaciones de equilibrio de los aceros.

En ambos aceros, se puede observar una disminución de los valores de dureza desde los ensayos realizados a temperatura ambiente hasta los ensayos en los que se sobrepasa la temperatura de austenización. Esta pérdida de dureza, o ablandamiento, del material se debe al efecto conjunto de las temperaturas (inferiores a la temperatura de transformación), y el esfuerzo mecánico. La temperatura promueve los efectos difusivos y el esfuerzo mecánico de compresión, acelera las transformaciones y la cristalización dinámicas.

El estudio microestructural de las muestras sometidas a ensayos de compresión a diferentes temperaturas para el acero AISI O2 se muestra en las Figuras 4.46 a 4.50. Como ya se vio anteriormente, la microestructura de partida del acero AISI O2 se compone de nódulos de cementita embebidos en una matriz ferrítica (perlita globular). Esta estructura se consigue tras un tratamiento de recocido de globulización y aporta al material mínima dureza y máxima maquinabilidad, al tiempo que disminuye el peligro de agrietamiento en el temple.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la microestructura de la muestras ensayadas a compresión a temperatura ambiente, 600 °C y 700 °C (Figuras 4.46 a 4.48) se observa una estructura perlítica orientada en la dirección del flujo plástico, originado durante la deformación plástica del material (extrusión en caliente).

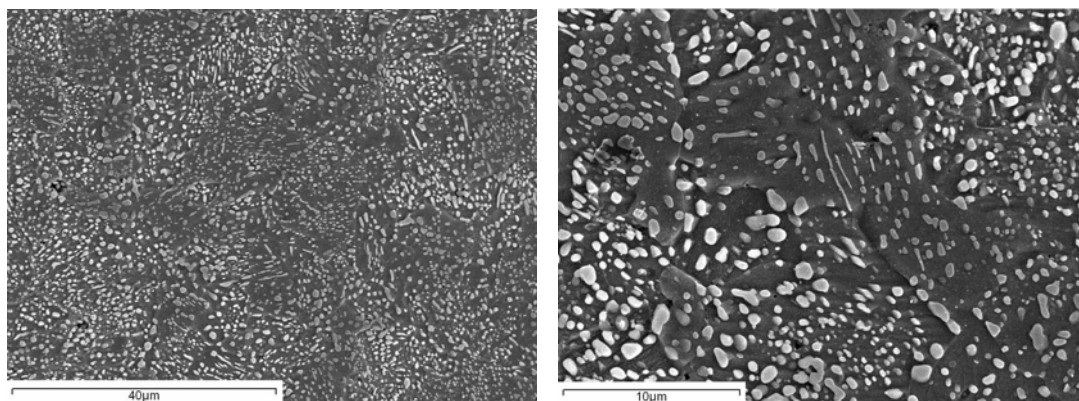


Figura 4.46. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a T_{amb} .

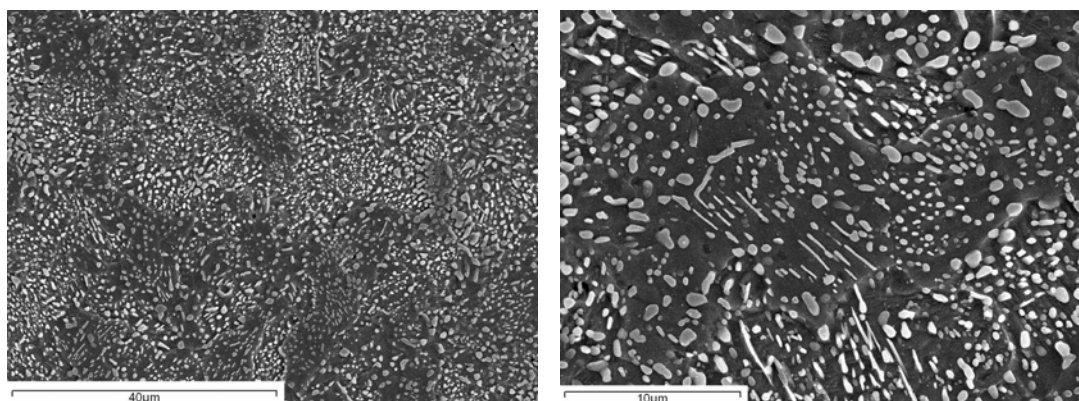


Figura 4.47. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 600 °C.

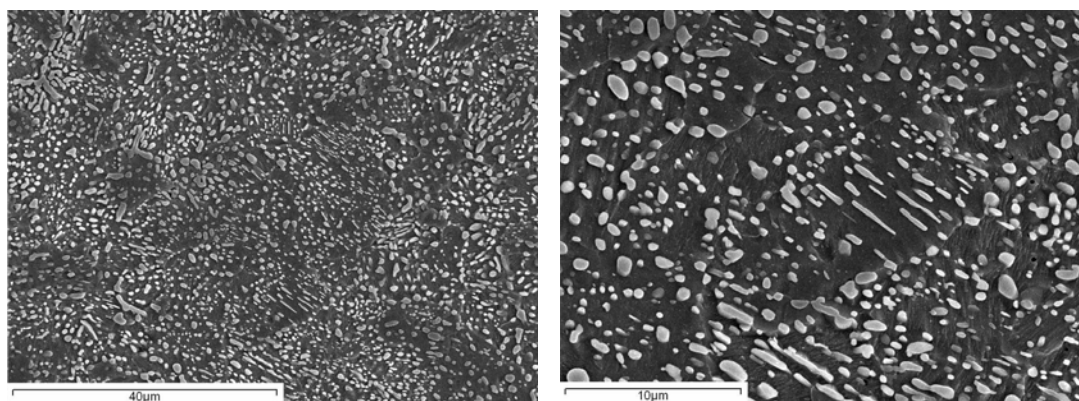


Figura 4.48. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 700 °C.

La microestructura del acero ensayado a 600 °C y 700 °C no difiere mucho de la procedente a temperatura ambiente ya que nos encontramos muy por debajo de la



temperatura de transformación austenítica, situada a 715 °C y el proceso de globulización no ha podido desarrollarse ampliamente, debido a que la duración del ensayo en caliente es muy corta como para activar los mecanismos difusivos de equilibrio.

A partir de 700 °C, el material empieza a entrar en el campo austenítico donde, dependiendo del tiempo y de la temperatura, la homogeneización se produce en mayor o menor medida y comienzan los procesos de transformaciones de fase, recrystalización y crecimiento de grano.

En la Figura 4.49 se muestra la microestructura obtenida, después del enfriamiento, para el ensayo de compresión a 800 °C, donde se observa que el acero ha sufrido transformaciones de fase. Se aprecian colonias perlíticas, cementita globular, bainita, y martensita originadas durante el proceso de enfriamiento. A esta temperatura, la solubilización del material ha sido parcial. Debido a la deformación ejercida con el ensayo de compresión se forma cementita proeutectoide, perlita y bainita directamente durante la deformación de la austenita. La austenita deformada que no transforma durante la deformación, da lugar a bainita y martensita durante el enfriamiento.

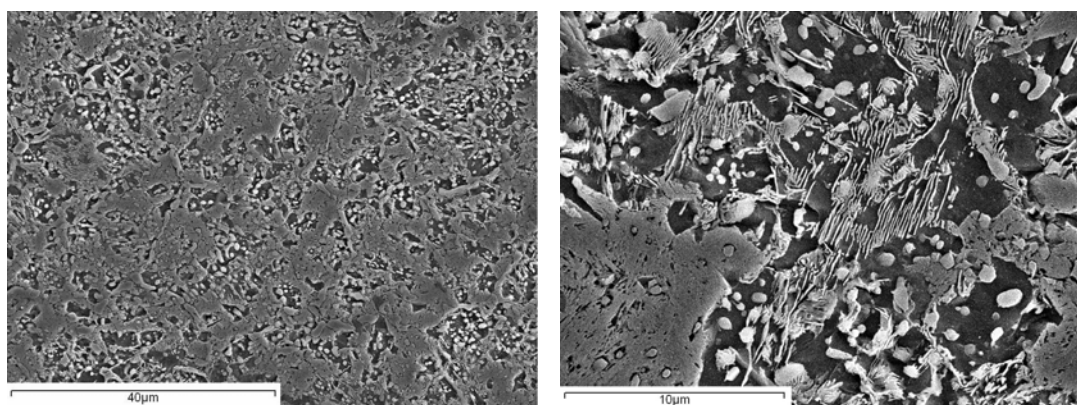


Figura 4.49. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 800 °C.

La microestructura obtenida en el ensayo de compresión a la temperatura de ensayo mayor, 900 °C, se muestra en la Figura 4.50, donde se observa que la austenización ha sido completa, consiguiendo la disolución de la mayoría de los carburos presentes. Tras el temple se consigue una estructura completamente martensítica con presencia de carburos precipitados, pero en muy pequeña cantidad. En este caso, la austenita no ha transformado durante la deformación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

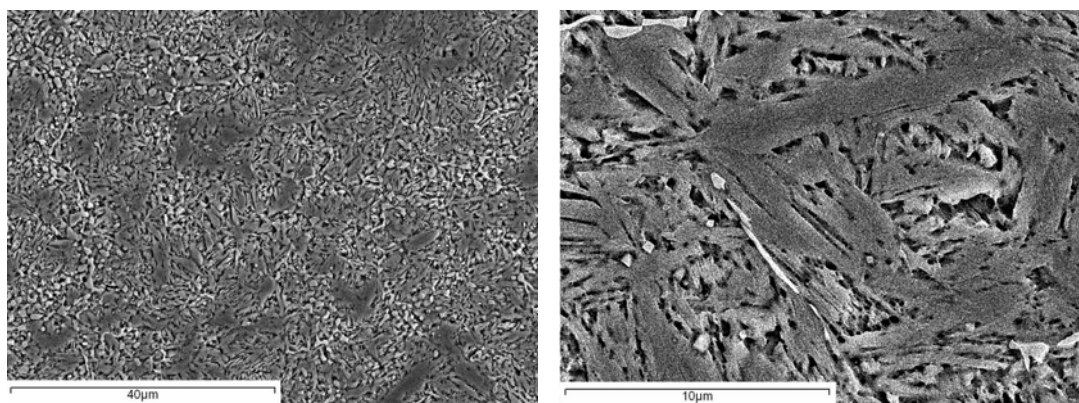


Figura 4.50. Acero AISI O2 Ensayo de compresión a 900 °C.

El estudio microestructural del acero AISI D2 sometido a ensayos de compresión a alta temperatura revela que no existen transformaciones microestructurales apreciables hasta 800 °C (Figuras 4.51 a 4.53), lo que indica que la temperatura de austenización se sitúa por encima de este punto para este tipo de aceros. Se observa un crecimiento de los carburos de menor tamaño (Cr_7C_3), consecuencia de la activación de los procesos de difusión con la temperatura y la deformación.

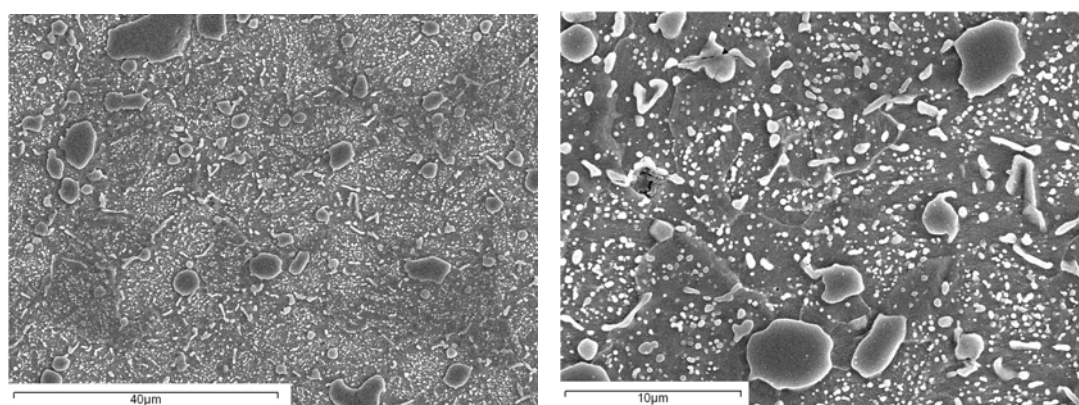


Figura 4.51. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 600 °C.

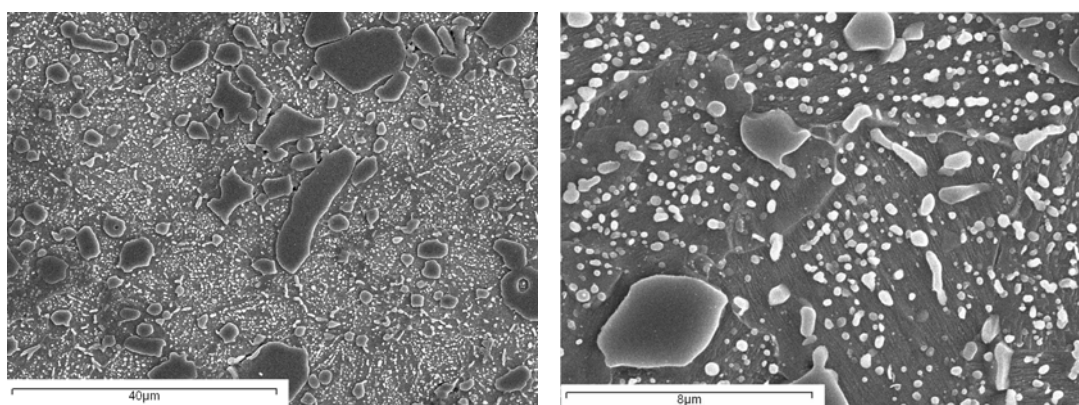


Figura 4.52. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 700 °C.

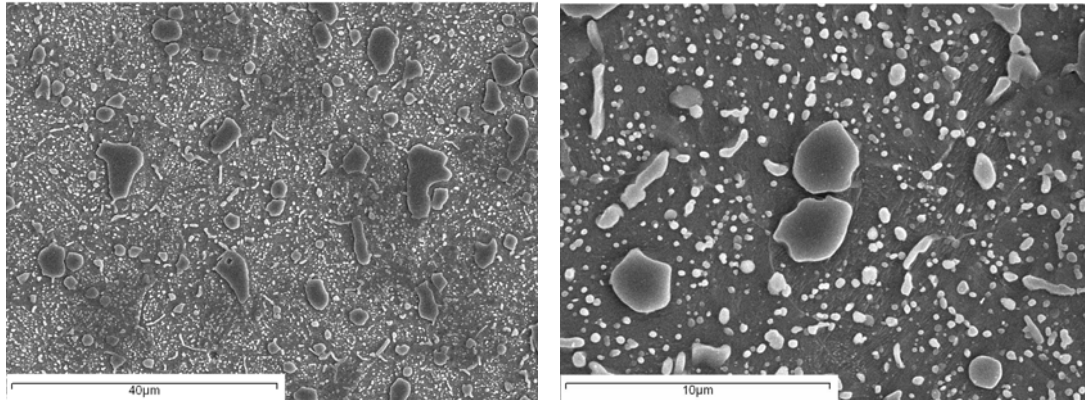


Figura 4.53. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 800 °C.

La micrografía obtenida para una temperatura de 900 °C (Figura 4.54) revela una estructura bainítico-martensítica producida en el proceso de enfriamiento posterior al ensayo. Esto indica que a dicha temperatura se ha producido la austenización del material aunque no se han llegado a disolver los carburos presentes en la estructura y que le confieren al material las características resistentes que lo definen.

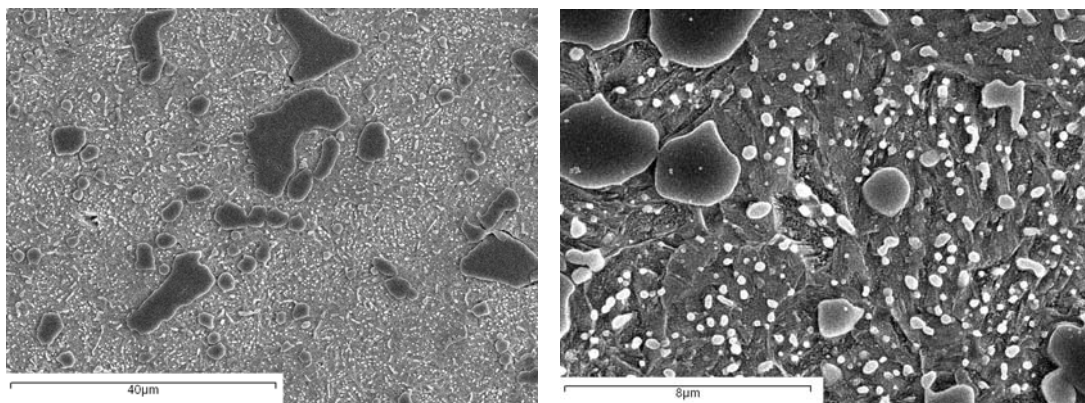


Figura 4.54. Acero AISI D2 Ensayo de compresión a 900 °C.

El que la microestructura encontrada no coincida exactamente con la vista en los tratamientos térmicos del apartado anterior, se debe a que los tiempos y las temperaturas aplicadas en este caso han sido diferentes. Así como también, que los procesos de recrystalización dinámica para este acero están favorecidos por la deformación. Además, los átomos de soluto impiden el movimiento de dislocaciones que proveen a su vez sitios de nucleación para la recrystalización [201].

Estos resultados concuerdan con los valores de dureza medidos, que permanecen constantes hasta 900 °C, temperatura a la cuál se obtiene el mayor valor.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.2 ESTUDIOS PREVIOS DE SOLDADURA POR DIFUSIÓN A VACÍO DE AISI O2/WC-Co

4.2.1 Intermediarios de Soldadura Ni-Cu

En el capítulo de procedimiento experimental fueron calculados los tiempos teóricos para la deposición de los espesores deseados de Cu y Ni, sin embargo como los procesos electroquímicos tienen pérdidas eléctricas que hacen que el proceso no sea 100% efectivo. Por ello se comprobaron dichos cálculos teóricos realizando diversas pruebas, tanto de Cu como de Ni, a diferentes tiempos e intensidades.

Modificando las condiciones de tiempo se obtuvieron una serie de espesores prácticos, cuyo resumen se recoge en la Tabla XI:

Tabla XI. Tiempos y espesores experimentales de material depositado.

Probeta	Elemento Depositado	Tiempo e Intensidad	Espesor Teórico	Espesor Experimental
1	Cu	3 min. A 0.01 A 15 min. A 0.02 A	9.33 μm	9.8 \pm 0.4 μm
2	Cu	3 min. A 0.01 A 17 min. A 0.02 A	10.46 μm	13.8 \pm 0.6 μm
3	Cu	3 min. A 0.01 A 22 min. A 0.02 A	13.29 μm	19.4 \pm 1.0 μm
4	Ni	3 min. A 0.01 A 15 min. A 0.02 A	10.75 μm	5.7 \pm 0.3 μm
5	Ni	3 min. A 0.01 A 17 min. A 0.02 A	12.05 μm	6.3 \pm 0.5 μm
6	Ni	3 min. A 0.01 A 22 min. A 0.02 A	15.03 μm	8.4 \pm 0.2 μm
7	Cu	25 min. A 0.01 A	7.02 μm	12.0 \pm 0.9 μm
8	Cu+Ni	Cu 3 min. A 0.01 A 15 min. A 0.02 A Ni 3 min. A 0.01 A 22 min. A 0.02 A	24.03 μm	18.9 \pm 1.4 μm

Analizando los espesores teóricos y los experimentales, se observan dos comportamientos diferentes entre el cobre y el níquel. Los depósitos de cobre obtenidos tienen mayor espesor que los esperados teóricamente, este hecho se puede deber tanto a que el rendimiento del proceso es cercano al 100%, como a que el cobre se deposita en sustratos de acero de forma espontánea por acción electroquímica sin necesidad de corriente externa.

Sin embargo, el espesor de los depósitos de níquel es menor que el esperado teóricamente, debido a que el rendimiento del proceso en la electrodeposición de níquel no es nunca del 100% y se han podido tener pérdidas adicionales que hayan llevado a la

obtención de rendimientos en torno al 60%. Estas pérdidas se deben a pérdidas de la eficiencia en el ánodo por la pasivación del electrodo y en el cátodo debido a la formación de burbujas de hidrógeno generadas en la reacción de reducción del H_2O [206].

Finalmente y en base a los resultados experimentales de los espesores obtenidos, se decidió que el método más apropiado para obtener el espesor objetivo, con las condiciones utilizadas, era la electrodeposición de cobre 25 minutos a 0.01 A, seguido de electrodeposición de níquel durante 3 minutos a 0.01 A y 25 minutos a 0'02 A.

Tanto las superficies electrodepositadas como las secciones transversales de éstas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, a fin de estudiar tanto la morfología de la superficie y su composición, como el espesor de la capa depositada.

En la Figura 4.55 se muestra la superficie del depósito de cobre, la cual presenta una estructura muy homogénea y compacta, aunque se observan ciertas impurezas que aparecen en un tono más oscuro.

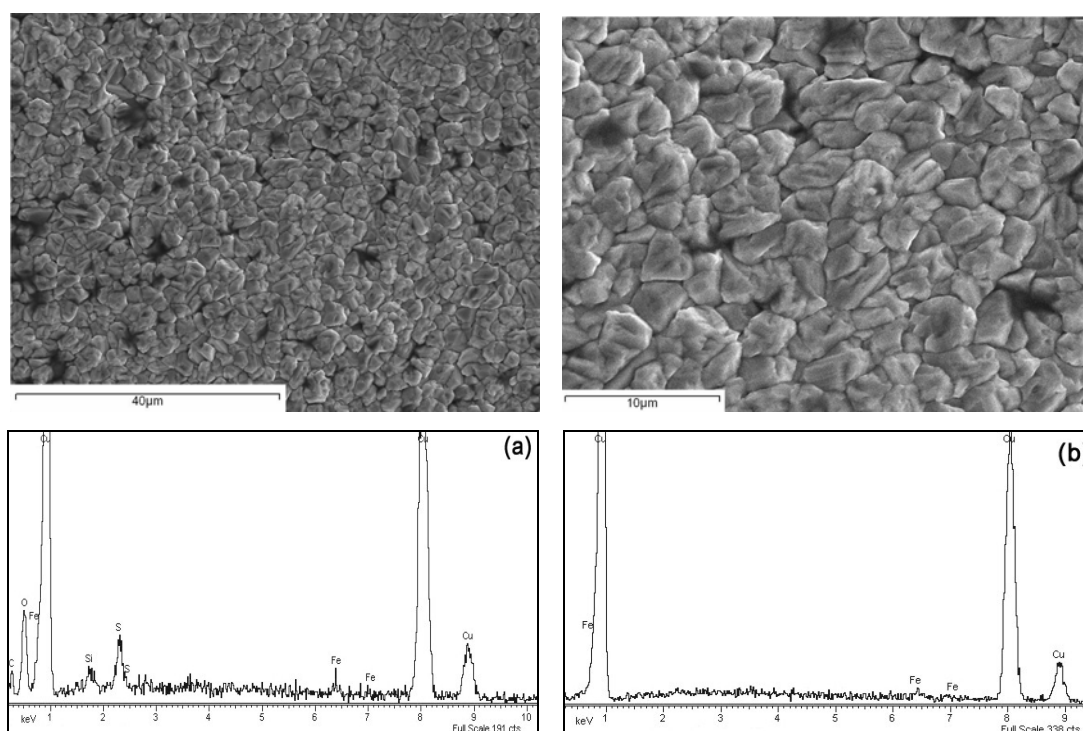


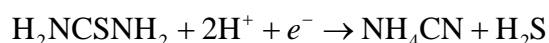
Figura 4.55. Superficie electrodepositada de cobre y análisis (a) de las zonas oscuras y (b) de la superficie limpia.

El análisis de las zonas oscuras muestra que se tratan de impurezas de óxidos y sulfuros. Los óxidos encontrados son impurezas superficiales que se eliminan fácilmente con un

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

ligero desbaste previo al proceso de soldadura. Sin embargo, los sulfuros son inherentes al proceso de electrodeposición utilizado.

La tiourea se utiliza en electrodeposición de cobre en baños ácidos como aditivo para controlar las propiedades del recubrimiento, tales como tamaño de grano, brillo, rugosidad, densidad, etc. Diferentes estudios de la capa electrodepositada [207,208], demuestran que el empleo de tiourea produce impurezas de sulfuros en los depósitos de cobre. En la intercara electrolito-electrodo se produce una sobrepolarización catódica que supone la quimisorción de la tiourea en las áreas catódicas y dando lugar a la reacción que da lugar a la formación de sulfuro de cobre dentro del depósito [208]:



El estudio realizado por Kang et al. [207] demuestra mediante espectroscopía Auger que la única especie adsorbida en el proceso es S y que por lo tanto, la especie adsorbida no es la tiourea sino el sulfuro de cobre y que se producen no sólo en la superficie sino en todas las capas depositadas. Este hecho supondrá la posible aparición de impurezas de sulfuros en la intercara de soldadura.

La superficie del Ni, presenta una estructura ligeramente menos compacta, ya que el crecimiento de los granos de níquel es más irregular que el del cobre (Figura 4.56).

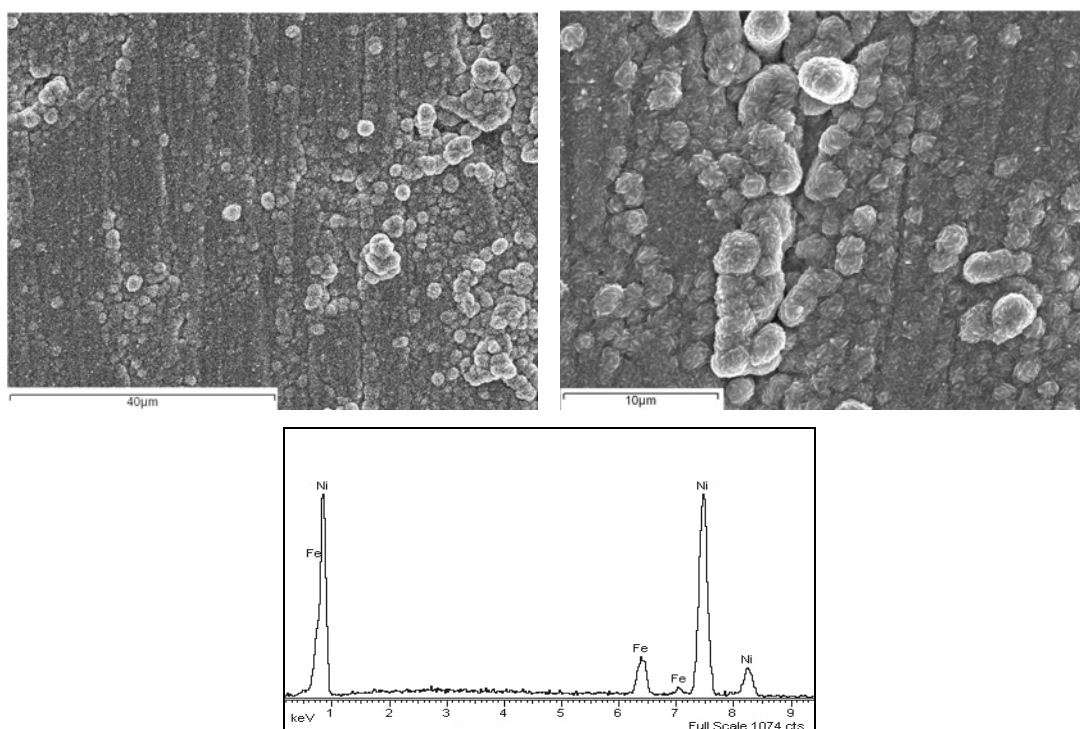


Figura 4.56. Superficie electrodepositada de níquel y análisis de la superficie.

El tamaño de grano es similar a los de los recubrimientos de cobre, siendo en ambos casos entre 2 y 4 μm . El análisis de la superficie del recubrimiento muestra que la superficie del depósito está completamente libre de impurezas que puedan ser perjudiciales para el proceso de soldadura por difusión.

A pesar de las impurezas de sulfuros obtenidas en los depósitos de cobre, los recubrimientos realizados son de buena calidad, lo cual viene avalado por los resultados de los estudios de EDX realizados sobre cada una de las superficies. En las Figura 4.57, se muestran las secciones transversales de diferentes recubrimientos electrodepositados.

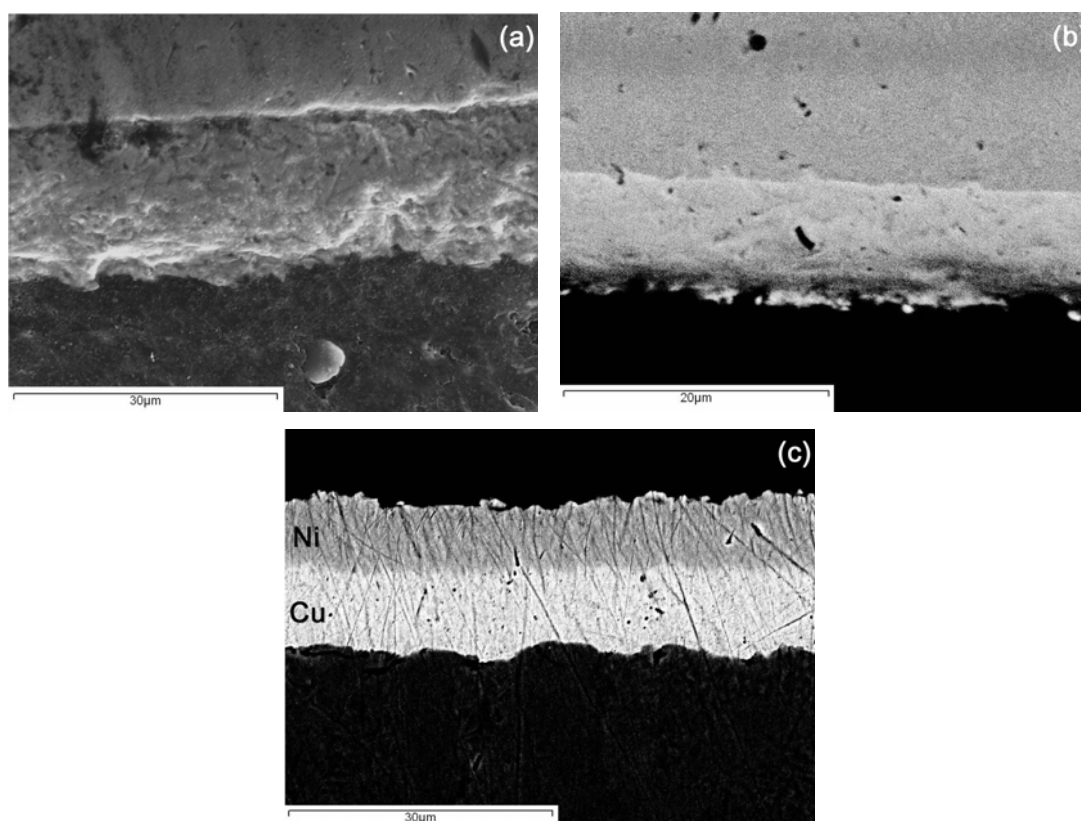


Figura 4.57. Secciones transversales de los depósitos de (a) cobre, (b) níquel y (c) cobre y níquel.

Se puede apreciar que se han obtenido depósitos homogéneos y compactos, los cuales siguen las rugosidades de la superficie del sustrato, lo cual favorecerá la adherencia y su posterior función como intermediario dúctil en la amortiguación de tensiones, durante el proceso de soldadura por difusión.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.2.2 Caracterización Microestructural de la Unión

Los diferentes ciclos de térmicos de soldadura empleados para la unión AISI O2/WC-Co con la utilización de intermediarios de soldadura Ni-Cu, han permitido obtener en todos los casos uniones perfectamente continuas y libres de porosidad.

Las intercaras de soldadura obtenidas para los diferentes ciclos de soldadura empleados se muestran en la Figura 4.58, donde se puede apreciar cómo afectan a la difusión, los diferentes parámetros utilizados.

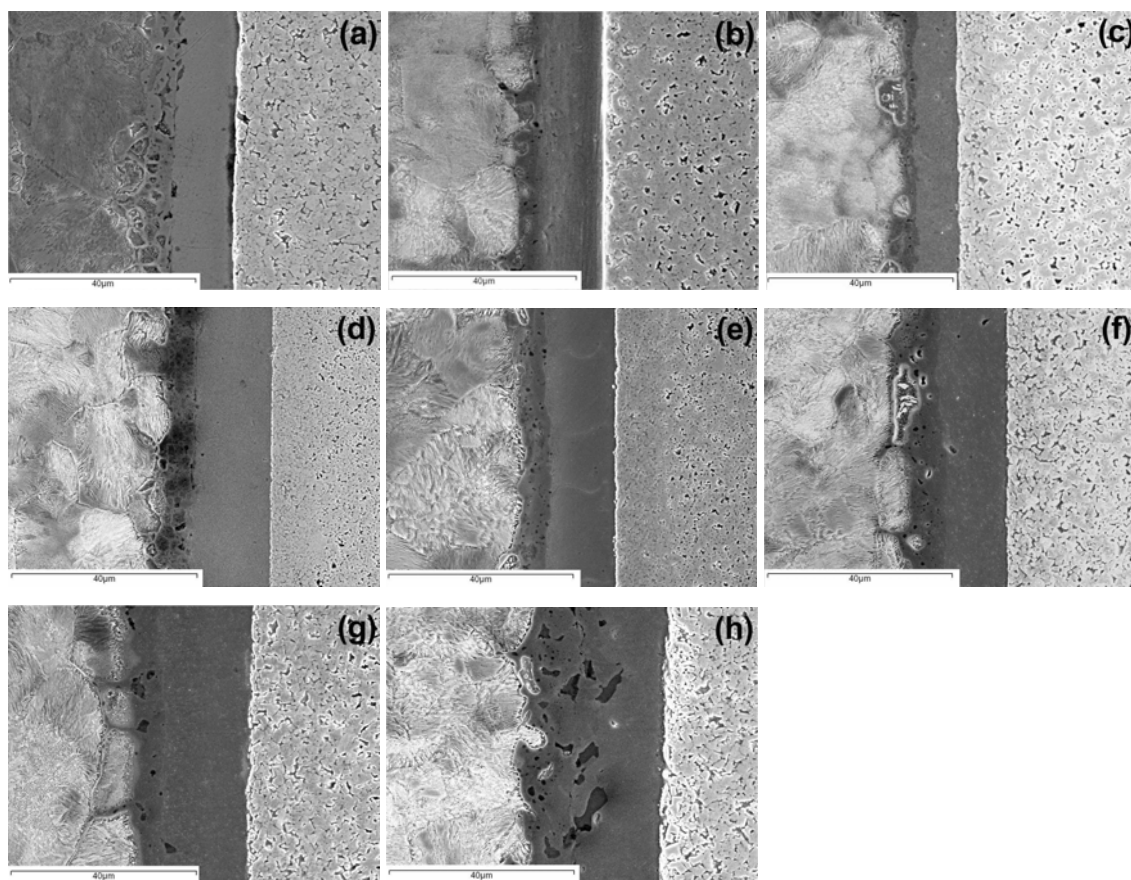


Figura 4.58 Interfase de la unión Acero/CuNi/WC-Co a 825 °C (a) 30 minutos, (b) 45 minutos y (c) 60 minutos, a 850 °C (d) 30 minutos, (e) 45 minutos y (f) 60 minutos y a 875 °C (g) 30 minutos y (h) 45 minutos.

Se puede comprobar como al ir aumentando la temperatura y el tiempo de la isoterma en el ciclo de soldadura, se encuentran favorecidos tanto los fenómenos difusivos, como la generación de capas de reacción en las intercaras de unión. Tiempos más largos y temperaturas más elevadas provocan mayor grado de modificación microestructural en el acero y en el carburo cementado.

Como consecuencia de las condiciones utilizadas en los ciclos de soldadura, se pueden observar claramente dos zonas de reacción en la intercara de soldadura, resultado de la difusión de elementos de aleación de los materiales de partida a través del intermediario de soldadura (Cu-Ni):

a) Intercara acero / intermediario

El espesor de esta zona de reacción aumenta con la temperatura y el tiempo del ciclo de soldadura. Como se puede observar en la Figura 4.59 la temperatura tiene mucha más importancia que el tiempo. Este efecto es mucho más acusado a la temperatura más alta utilizada.

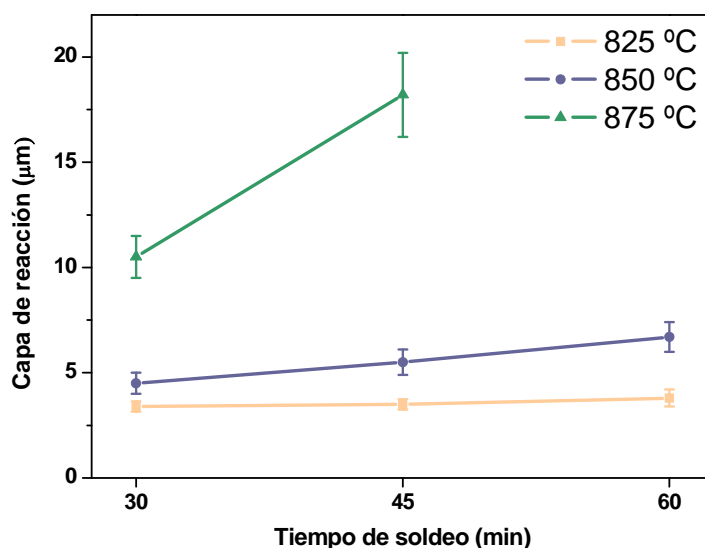


Figura 4.59. Variación del espesor de la zona de reacción AISI O2/CuNi en función del tiempo y de la temperatura de los ciclos de soldadura.

En esta zona se produce la difusión de los elementos del intermediario hacia el interior del acero, tanto del Cu como del Ni, al tiempo que se produce una difusión de los elementos de aleación mayoritarios del acero (Fe y Mn), hacia la interfase.

Debido a que los fenómenos difusivos están promovidos por la temperatura, se observa la formación de, sulfuros y silicatos dentro de la zona de reacción (Figura 4.60).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

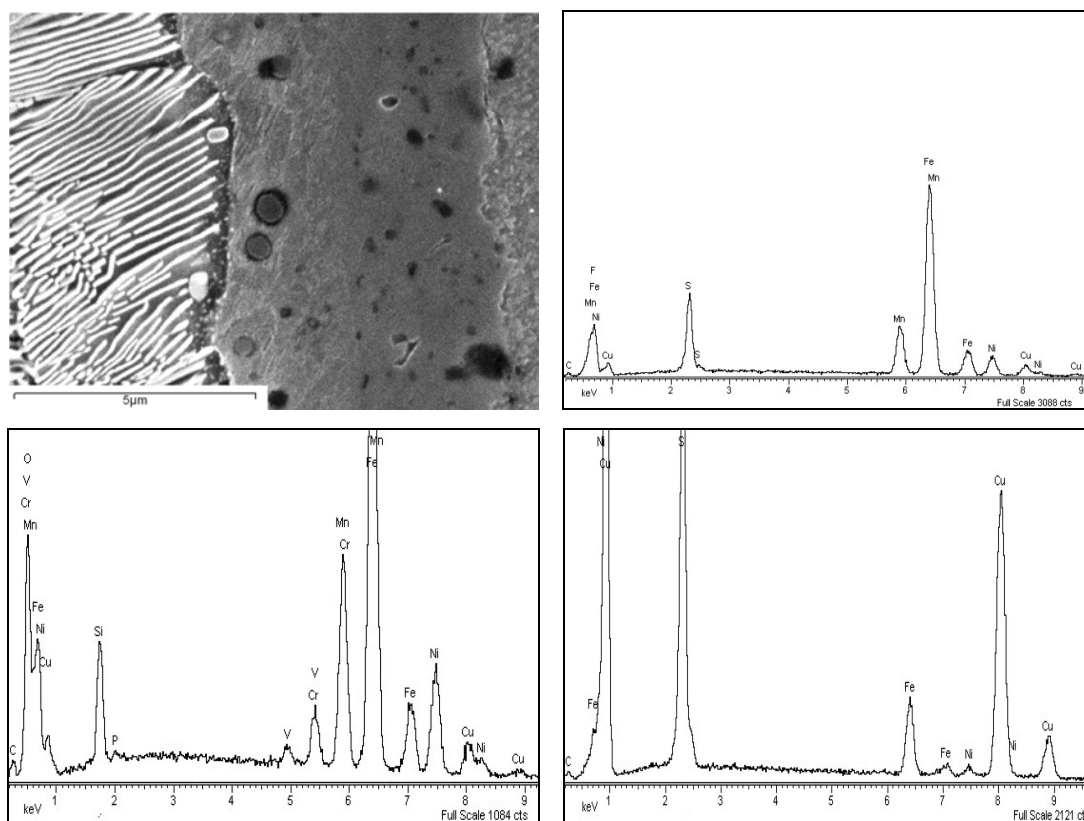


Figura 4.60. Zona de reacción acero/intermediario de la unión a 850 °C y 45 minutos. Análisis EDX de las inclusiones encontradas en la interfase.

Estas inclusiones, que a la mayor de las temperaturas utilizadas (875 °C), migran a través de la intercara (Figura 4.61), pueden llegar a ser perjudiciales, ya que pueden proporcionar una elevada fragilidad a la unión soldada.

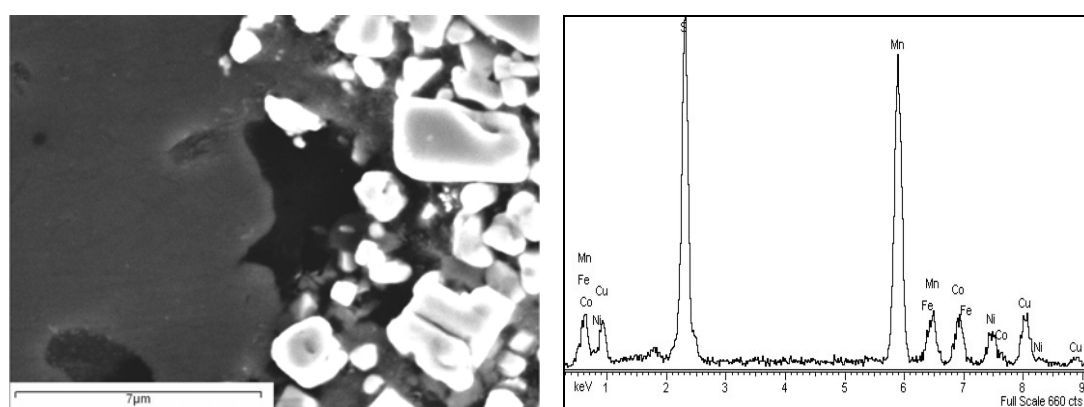


Figura 4.61. Migración de las inclusiones hasta la zona de reacción intermediario/WC-Co en la unión a 875°C y 45 minutos y análisis EDX de las inclusiones.

Por otro lado, también se aprecian cambios microestructurales en el acero. Al elevar la temperatura por encima de la temperatura de transformación eutectoide, se entra en el campo austenítico, y debido a la presencia de elementos gammágenos, como es el caso

del Ni, las zonas donde ha difundido este metal, se mantienen en forma de austenita, apareciendo colonias de perlita aisladas que crecen, bien en forma de islas dentro de la zona de reacción (Figura 4.62), bien a partir de ésta zona hacia el acero (Figura 4.63).

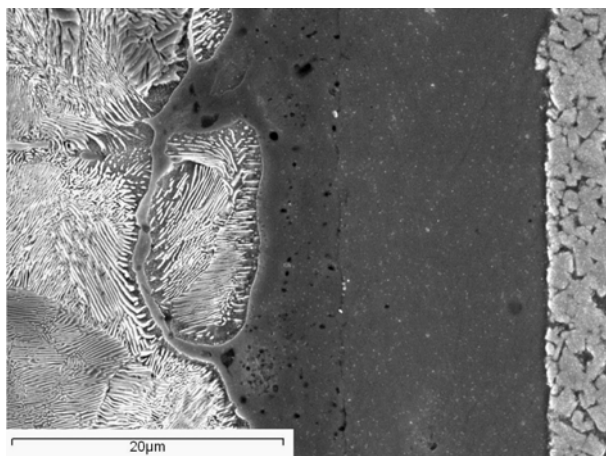


Figura 4.62. Islas de perlita en la interfase de reacción de la unión a 850 °C y 60 minutos.

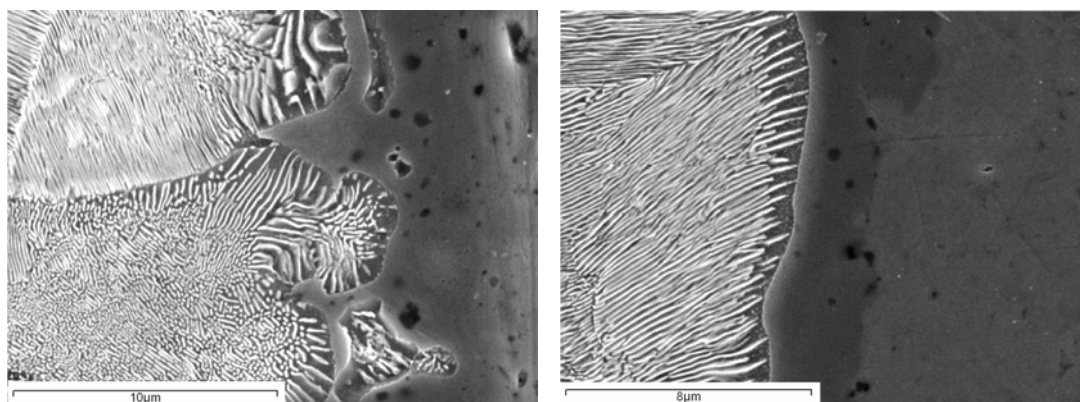


Figura 4.63. Crecimiento de láminas de perlita desde la zona de reacción (fase austenítica) hacia el acero en las uniones soldadas a 825 °C.

b) Intercara intermediario de soldadura / WC-Co

En las zonas de la intercara de unión más alejadas del acero encontramos que, incluso a la temperatura más baja utilizada, el Fe difunde a través del intermediario, hasta alcanzar la interfase intermediario/WC-Co (Figura 4.64). El Co presente en el metal duro, también difunde en sentido contrario al Fe, hasta alcanzar zonas situadas en el centro del espesor del intermediario de partida. Este hecho origina una solución sólida compleja formada por Ni, Cu, Co, W y Fe.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

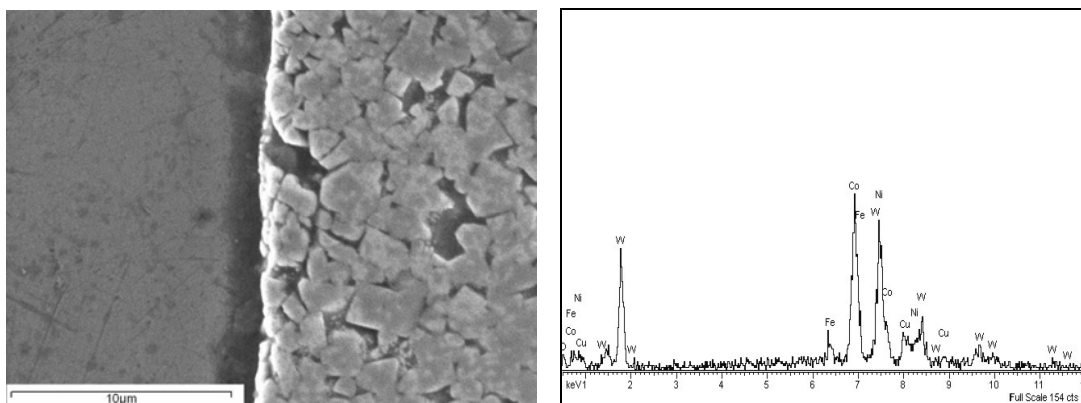


Figura 4.64. Intercara intermediario/WC-Co y análisis EDX de la unión a 825 °C y 30 minutos.

Aunque a la temperatura más baja de las utilizadas (825 °C), microestructuralmente, no se aprecia que el metal duro haya sufrido variaciones composicionales generadas por los fenómenos de difusión, estas existen, puesto que se detecta la presencia del Co que ha migrado desde el metal duro hasta el intermediario y del W en zonas del interior de la interfase. Este proceso de difusión no es muy acusado, puesto que no se aprecian variaciones en la geometría poligonal de los granos de WC. Sin embargo, a las temperaturas más altas utilizadas (850 y 875 °C), se aprecian claramente importantes cambios en la morfología del metal duro, el cuál presenta una superficie degradada por efecto de la temperatura, con geometrías más redondeadas (Figura 4.65).

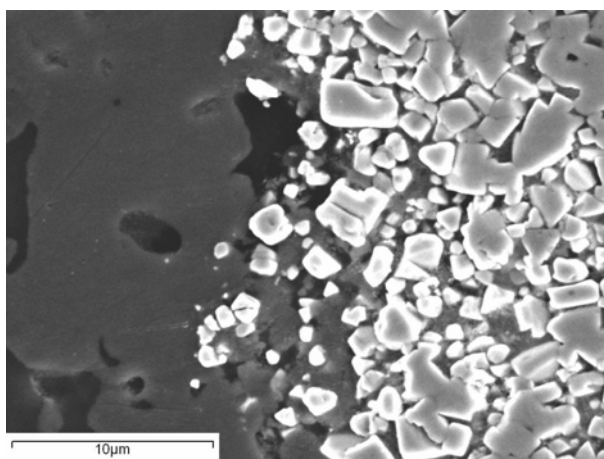


Figura 4.65. Degradación del WC-Co de la unión a 875 °C y 45 minutos.

Además, en estas condiciones térmicas, los fenómenos difusivos están favorecidos, y como consecuencia serán generadas distintas capas de reacción en la interfase intermediario/WC-Co.



Una vez realizada la evaluación general de las uniones soldadas mediante soldadura por difusión a vacío, se realiza un estudio diferenciado del efecto de la variación de los parámetros fundamentales modificados.

- Efecto de la Variación del Tiempo de Soldadura

Como ya se comentó en el apartado de introducción, el tiempo de soldadura es uno de los parámetros críticos del proceso de soldadura por difusión, puesto que la difusión a través de la intercara es dependiente del tiempo. Un mayor tiempo de soldeo permite a los elementos difundir una mayor distancia.

La distancia de difusión, δ , es la distancia media que recorre un átomo durante el proceso de difusión y viene expresada por:

$$\delta = K\sqrt{Dt}$$

siendo:

δ = distancia de difusión
 D = coeficiente de difusión
 t = tiempo
 K = constante

Estudiando el efecto del tiempo para las diferentes temperaturas utilizadas durante el proceso, se puede conocer como afecta este parámetro en la difusión de elementos.

Para la temperatura más baja utilizada (825 °C), los procesos difusivos se ven limitados, si bien, se observa como al aumentar el tiempo de 30 a 60 minutos éstos se ven favorecidos, aunque a esta temperatura la difusión de los elementos de aleación de los materiales base a través de la intercara no es completa y las zonas centrales del intermediario de soldadura están formadas casi exclusivamente por Cu y Ni.

El efecto del tiempo es más acusado a temperaturas más altas (850 y 875 °C), en las cuales los fenómenos difusivos son más acusados. Si se estudia la variación del tiempo a la temperatura de 850 °C (Figura 4.66), se pueden observar claramente los efectos de la interdifusión de elementos en función del tiempo de soldadura. A partir de esta temperatura, los fenómenos difusivos entre los materiales base estudiados será más acusada [106]. Las imágenes de las intercara muestran como aumenta la capa de

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

reacción con el tiempo, así como variaciones estructurales en las intercaras del acero y del metal duro.

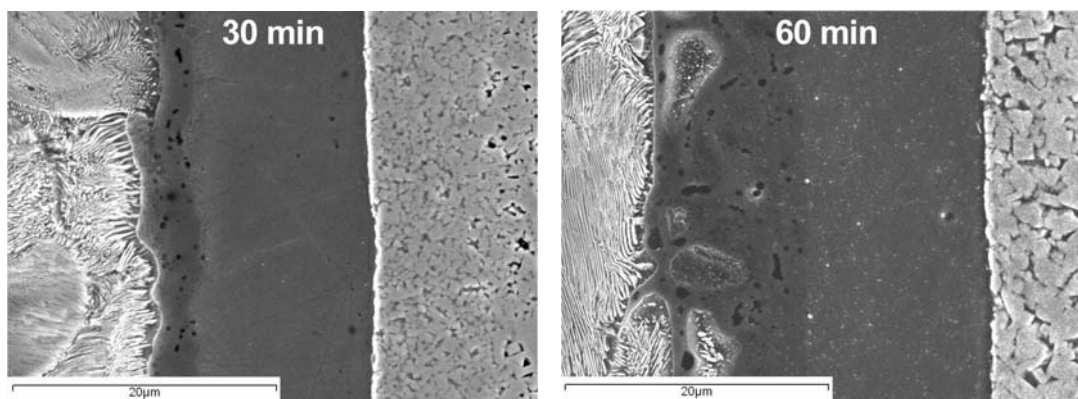


Figura 4.66. Efecto del tiempo en las intercaras de las uniones soldadas a 850°C.

- Efecto de la Variación de la Temperatura de Soldadura

Es la variable más importante del proceso de soldadura por difusión, dado que todos los mecanismos que intervienen en el proceso de soldadura por difusión dependen de la temperatura. La ecuación de difusividad expresa la dependencia exponencial con relación a la temperatura de los procesos controlados por los fenómenos de difusión.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, D_0 el factor de frecuencia y E la energía de activación para la difusión.

Analizando las distintas áreas generadas en la intercara de soldadura, para las diferentes temperaturas y un mismo tiempo de 45 minutos (Figura 4.67), se pueden observar las variaciones composicionales producidas por los fenómenos difusivos, así como la influencia de la temperatura en estos fenómenos, la cual es mucho más acusada que la influencia del tiempo.

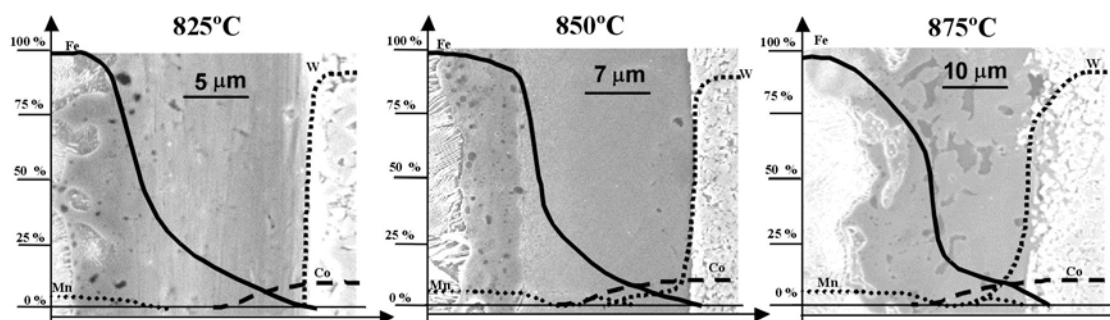


Figura 4.67. Perfiles composicionales en las intercaras de soldadura obtenidas a diferentes temperaturas a un tiempo de 45 minutos.

El mapa de rayos X de elementos obtenido a las diferentes temperaturas utilizadas se puede observar en las Figuras 4.68 a 4.70, donde se puede apreciar la difusión de los diferentes elementos de aleación a través de la intercara de soldadura:

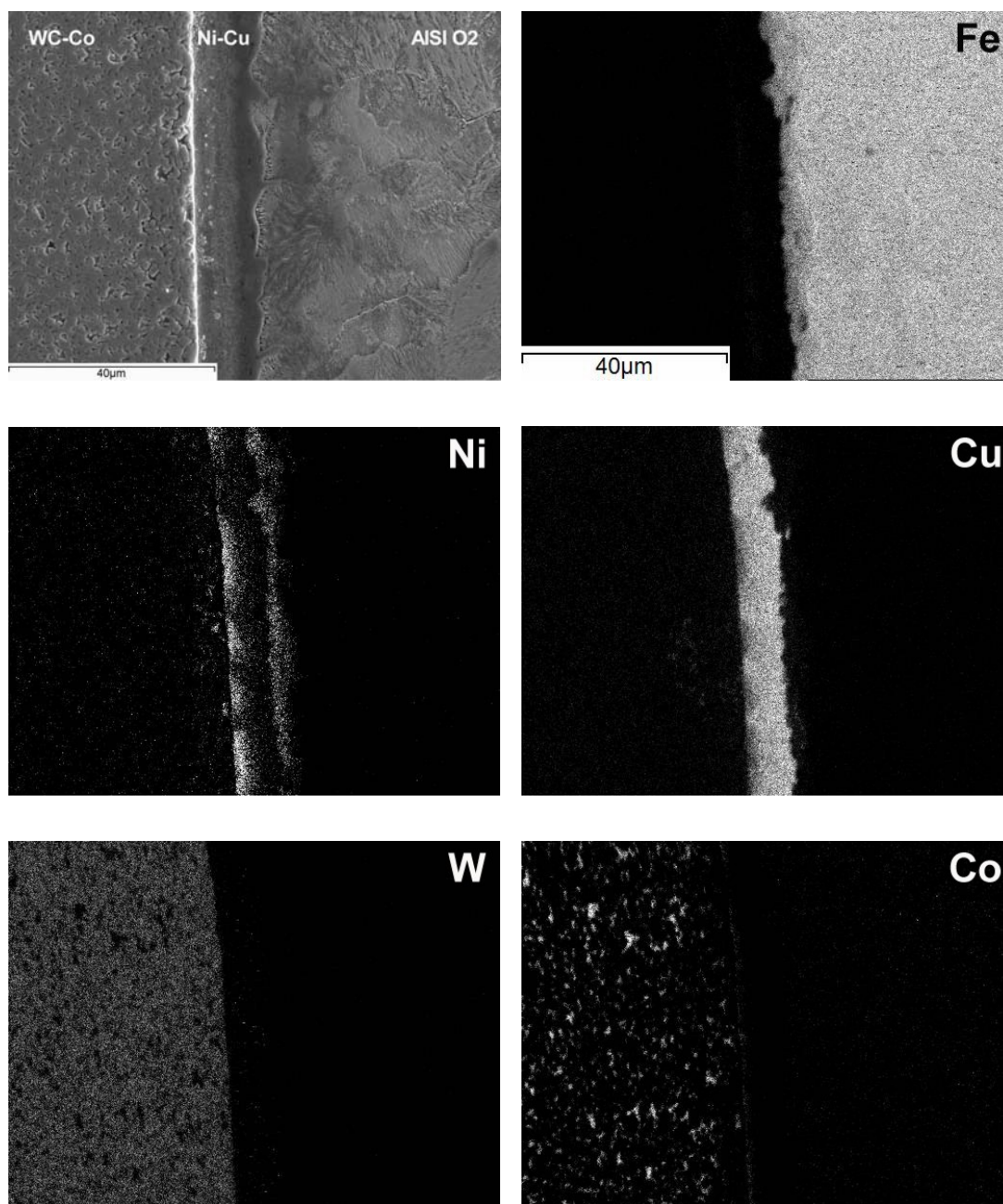


Figura 4.68. Mapa de elementos de la muestra soldada a 825 °C y 45 minutos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

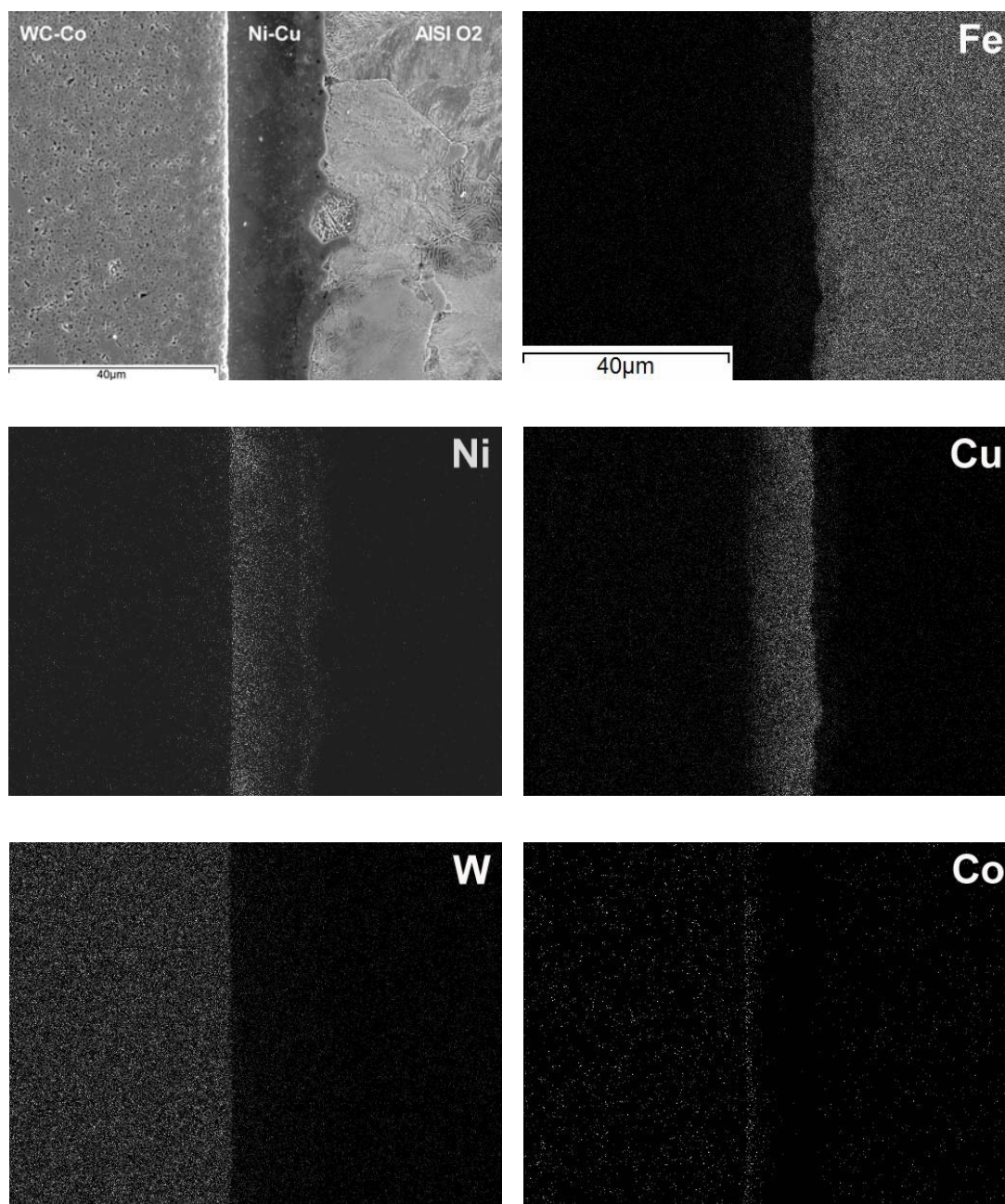


Figura 4.69. Mapa de elementos de la muestra soldada a 850 °C y 45 minutos.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

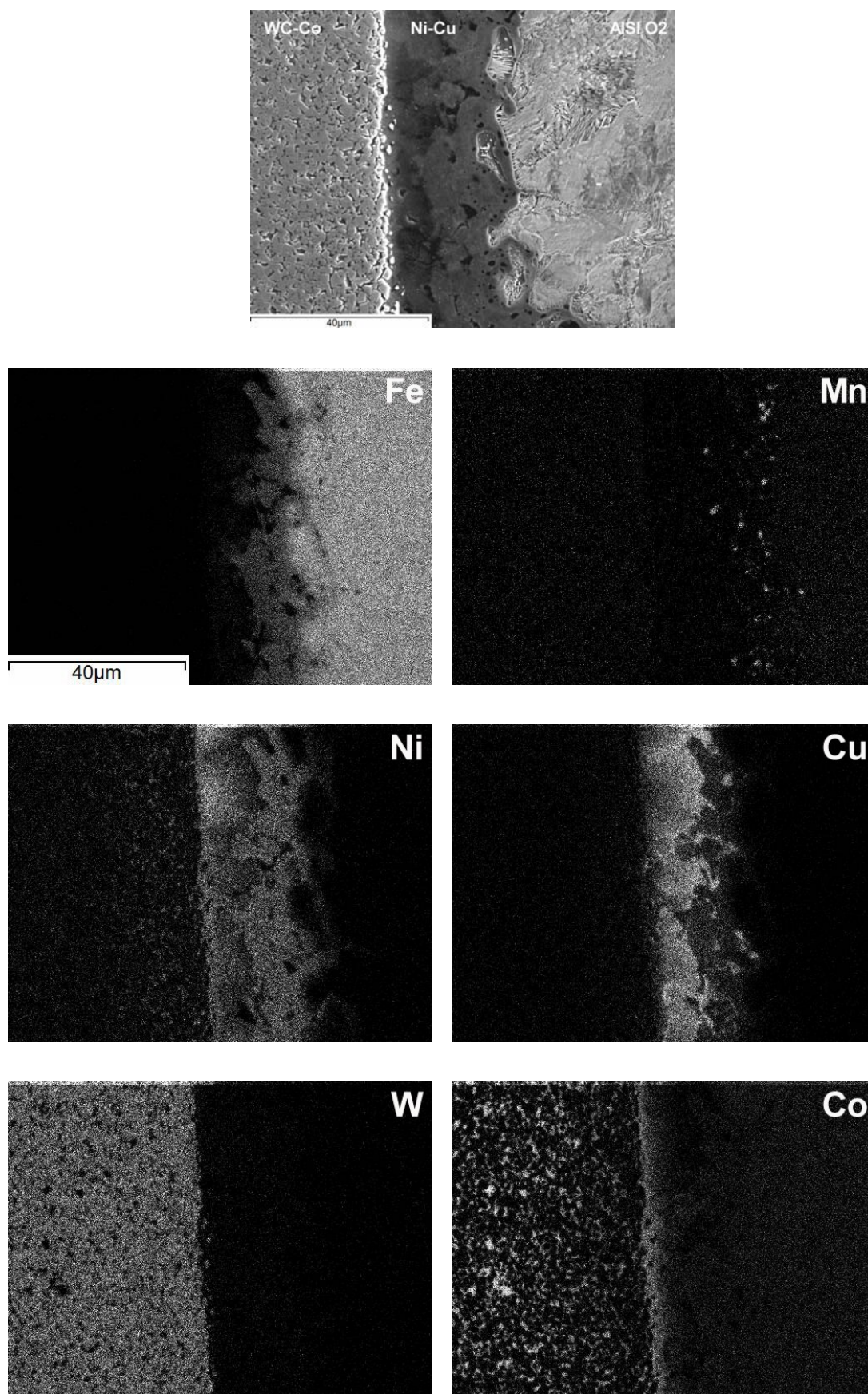


Figura 4.70. Mapa de elementos de la muestra soldada a 875 °C y 45 minutos.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Estudiando los mapas de difusión de los diferentes elementos a través de la intercara de soldadura se pueden apreciar los efectos de la temperatura en el proceso de soldadura por difusión a vacío.

Para la menor temperatura utilizada, se aprecia como aunque se ha llegado a formar la zona de reacción en el lado del acero debida a la difusión del Ni a través de la capa de Cu, éste no ha difundido uniformemente hacia el WC-Co, quedando una zona rica en este elemento en el centro de la zona del intermediario y quedando localizado el Ni a ambos lados de éste. La difusión del resto de elementos a través del intermediario es prácticamente inapreciable, aunque se ha comprobado que tiene lugar llevando a cabo análisis EDX puntuales.

A 850 °C se observa una difusión mucho más homogénea y gradual de los elementos del intermediario hacia los materiales base. Además de apreciarse la difusión del Co desde el metal duro hacia el intermediario. Esta difusión gradual es beneficiosa para las características resistentes de la unión.

A la mayor de las temperaturas utilizadas la difusión de todos los elementos, incluso del W es evidente. A esta temperatura, se detectan glóbulos de Mn y Cu dentro de la zona de reacción del acero. Estos glóbulos son los sulfuros y silicatos formados en esta zona ya comentados en apartados anteriores. Se puede apreciar también como la difusión del Ni hacia el acero ha desplazado al Cu de esta zona, dejando la zona rica en este elemento hacia el lado del WC-Co, hasta llegar a la zona de reacción donde se va empobreciendo al formar una solución sólida con el resto de los elementos que difunden desde el metal duro. En esta zona de reacción se aprecia como el WC-Co se ha degradado y el W se ha disuelto y ha difundido hacia el interior. En el caso del Co se observa una zona de difusión dentro del intermediario precedida de una zona empobrecida en este elemento.

4.2.3 Caracterización Mecánica de la Unión

4.2.3.1 Ensayos de Cizalla o Cortadura

Los ensayos mecánicos de cortadura nos han permitido determinar las propiedades mecánicas de la unión, para cada una de las diferentes condiciones de tiempo y temperatura, a las que han sido llevados a cabo el proceso de soldadura.

Los resultados de los ensayos realizados a cortadura se muestran en la Figura 4.71, donde se puede observar como afecta la temperatura y el tiempo de soldeo a la resistencia de la unión. Una mayor temperatura y tiempo de soldadura, favorece la difusión de los átomos a través de la intercara de soldadura y por tanto, debería ser beneficioso para las características mecánicas finales de la unión. Sin embargo, se puede apreciar claramente como los fenómenos de difusión excesivos originan una disminución de las características resistentes de la soldadura, por degradación de la misma. Esta disminución de las características resistentes es atribuida al aumento en la cantidad de glóbulos de impurezas (sulfuros y silicatos) y que, como ya se comentó en el apartado de caracterización microestructural, son generados en la zona de reacción como resultado de la acción de los distintos procesos de difusión y migración atómica y que son promovidos al aumentar la temperatura y el tiempo del proceso.

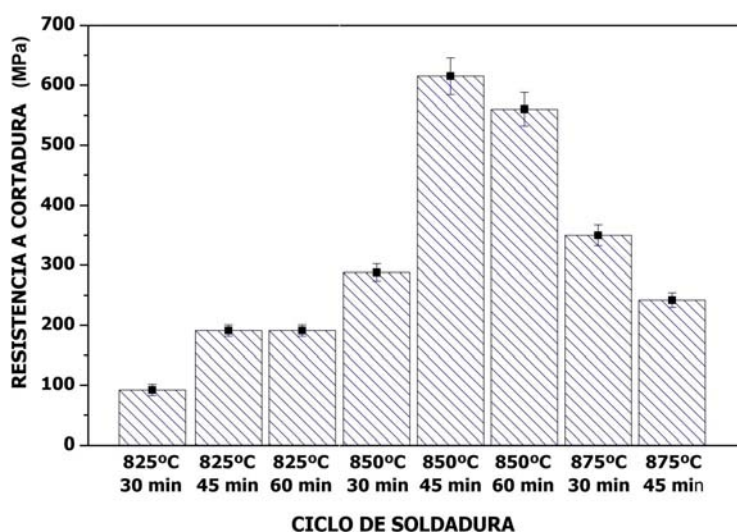


Figura 4.71. Resistencia a cortadura de las uniones AISI O2/WC-Co realizadas mediante soldadura por difusión a vacío.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Debido a que a altas temperaturas, el Fe difunde en gran medida hacia el metal duro. Cuando el Fe penetra en la estructura del WC-Co y sustituye a los átomos de Co, disminuye la tenacidad de la unión [106]. Por un lado la difusión del Fe disminuye la ductilidad del intermediario de Ni-Cu, por lo que la capacidad de relajación del intermediario disminuye, aumentando las tensiones internas. Por otro lado, y aunque no se han detectado, el Fe puede formar compuestos intermetálicos con el W disuelto, que disminuirían la resistencia de la unión.

En vista de los valores de resistencia mecánica obtenidos para las uniones AISI O2/WC-Co, mediante procesos de soldadura por difusión a vacío, será seleccionada como isoterma de soldadura la temperatura de 850 °C. Este hecho justifica el empleo de esta temperatura en los procesos de soldadura por difusión en horno de inducción, tanto en ensayos estáticos como dinámicos.

4.2.3.2 Ensayos de Microdureza

El estudio de microdureza llevado a cabo en las diferentes uniones permitió determinar la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas para todos los ciclos de soldadura por difusión realizados.

La evaluación de las uniones soldadas por difusión muestra que los valores medidos se encuentran asociados a las diferentes zonas originadas durante el proceso de soldeo (Figura 4.72). Todas las uniones realizadas presentan las mismas zonas de reacción, pero su extensión depende en gran medida de las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas en el proceso de unión. Además, los valores de dureza asociados a cada zona son los mismos para todas las condiciones.

Desde el acero a la zona de reacción los valores de microdureza varían desde 325 HV (zona **a**) hasta 425 HV (zona **c**) debido a la difusión de Cu y Ni en el acero. Este hecho justifica un aumento de los valores de microdureza en la capa de reacción (zona **d**) alcanzando 460 HV.

A ambos lados del intermediario de soldadura (Ni/Cu), los valores de microdureza están asociados a la difusión de elementos desde los materiales base, Fe y Mn en el lado del acero en la zona **e** (300 HV) y W y Co en el lado del metal duro en la zona **g** (450 HV).

En la mitad de la zona del intermediario (zona **f**), se encuentran los valores de dureza más bajos (245 HV) debido a la formación de una solución sólida Cu-Ni.

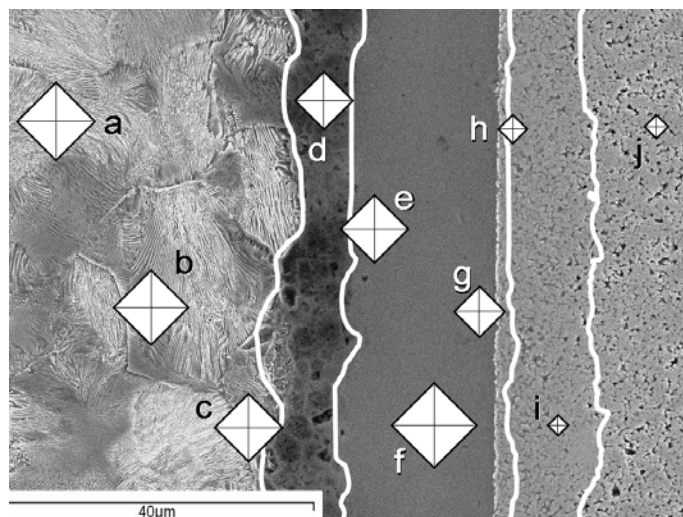


Figura 4.72. Esquema de las medidas de microdureza realizadas en los diferentes puntos de la unión.

Por otro lado, dentro del metal duro, justo en la zona cercana a la unión (zona **h**), donde los procesos de difusión producen cambios en la estructura del carburo cementado, la dureza de éste disminuye hasta 960 HV. Este hecho es debido a la descomposición del WC-Co originada por la difusión del Co del que se compone el binder hacia la zona del intermediario. En esta zona, no se detectan compuestos frágiles y como los valores de dureza son mayores que los obtenidos en el intermediario y en la zona de reacción, la fractura no tiene lugar a través de esta zona de degradación. La difusión y la variación gradual en la dureza suponen una mayor resistencia en esta zona. Justo después de la zona de degradación se encuentra una zona de densificación del WC-Co (zona **i**) donde los valores de dureza aumentan hasta 1560 HV. Estos valores son mayores que los medidos para el material base, que presentan una dureza entre 1350 y 1450 HV (zona **j**).

4.2.4 Estudio Fractográfico

Con el fin de poder determinar el mecanismo de rotura de las uniones soldadas, se realizó un estudio fractográfico de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica. El estudio de las superficies de fractura revela en todos los casos, un mecanismo de fractura dúctil por nucleación y coalescencia de microhuecos, generados por la presencia de inclusiones en la intercara acero/intermediario. (Figura 4.73).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

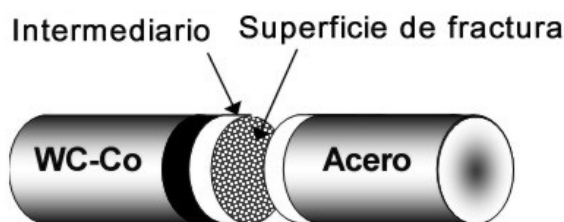


Figura 4.73. Esquema de la zona de rotura de las uniones soldadas tras el ensayo de cortadura.

- Uniones realizadas a 825 °C

Como se vio en los ensayos mecánicos, la resistencia mecánica obtenida en los ensayos de cortadura es bastante baja, debido a una escasa difusión de los elementos a través de la intercara.

En la Figura 4.74 se observa una vista general de la superficie de fractura en la que se puede apreciar el mecanismo de rotura dúctil por coalescencia de microcavidades generadas por la presencia de inclusiones.

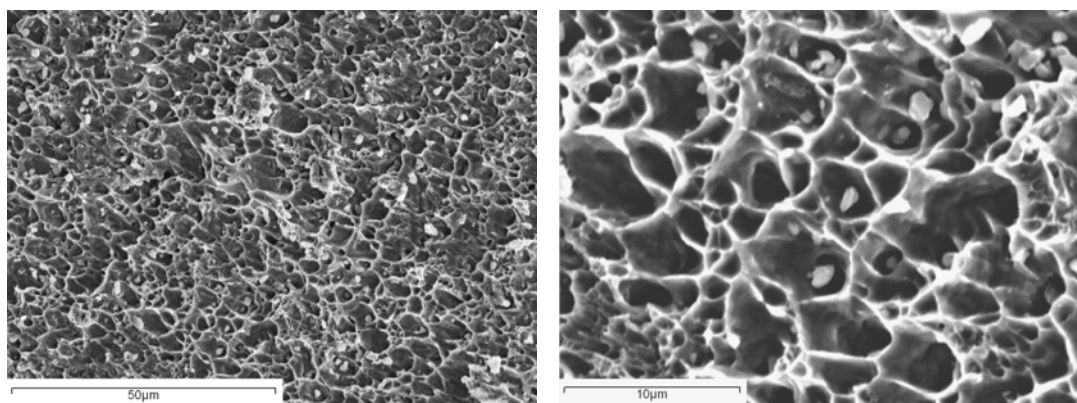


Figura 4.74. Superficie de fractura de la unión realizada a 825° C durante 30 minutos.

El análisis de la superficie de la fractura dúctil, muestra la presencia de Fe y de elementos aleantes del propio acero como es el caso del Mn, además de la presencia de los elementos constituyentes del intermediario (Figura 4.75).

Por lo tanto teniendo en cuenta los elementos encontrados y la elevada proporción de Cu y Ni, se puede determinar que la rotura se ha producido en una zona próxima a la intercara con acero, posiblemente en la zona de reacción.

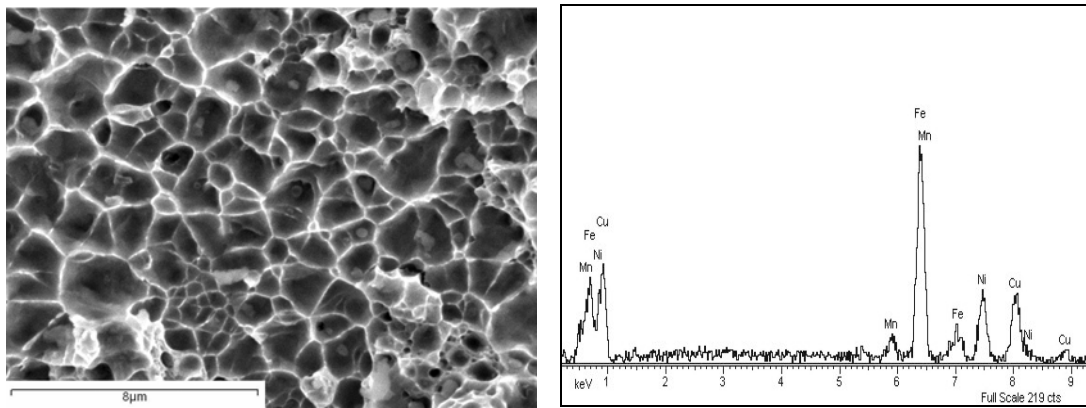


Figura 4.75. Análisis de la superficie de fractura de la unión realizada a 825 °C durante 60 minutos.

A mayores aumentos se aprecian ciertas inclusiones en los huecos que al ser analizadas por EDX (Figura 4.76), muestran un contenido elevado de silicatos. Estos silicatos provienen del de propio acero que posee cierta cantidad de silicio en su composición química, este elemento se combina con oxígeno para formar silicatos. Estas inclusiones actúan como puntos de generación de las cavidades a partir de los cuales se produce este tipo de rotura dúctil.

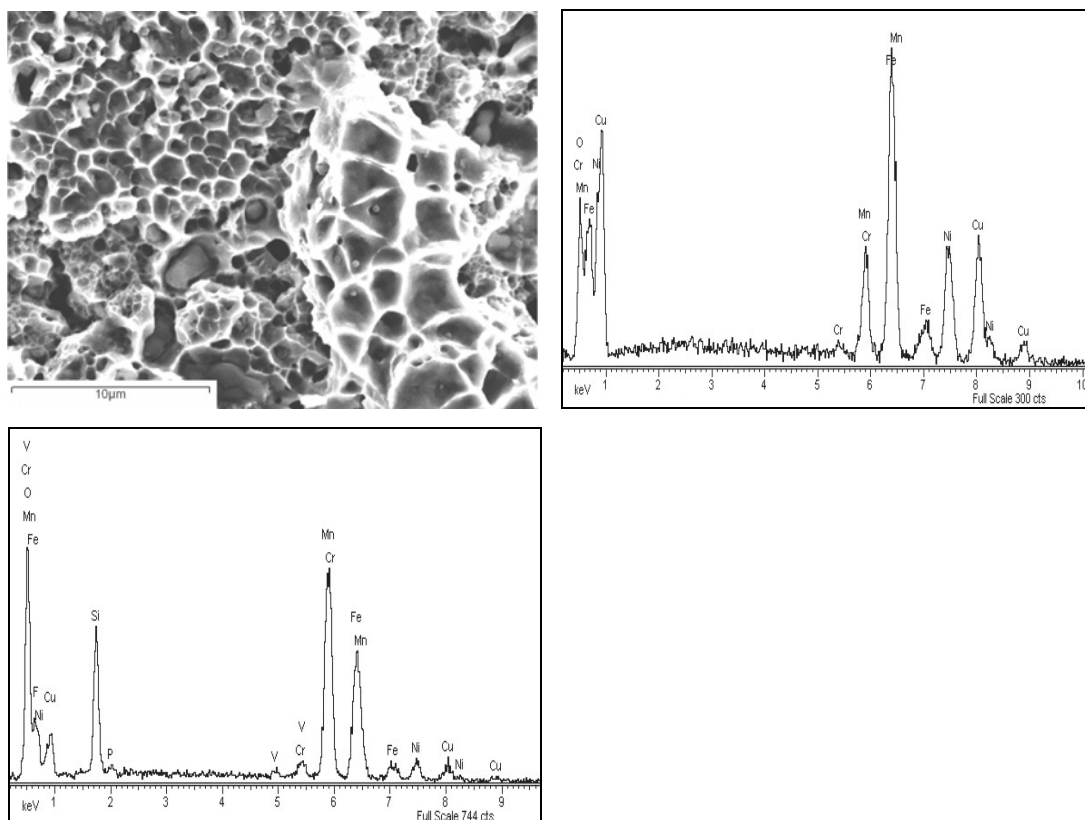


Figura 4.76. Análisis de las diferentes inclusiones encontradas en la superficie de fractura de la unión realizada a 825 °C durante 45 minutos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

- Uniones realizadas a 850 °C

A esta temperatura, se obtienen los máximos valores de resistencia mecánica.

En la Figura 4.77 se muestra una comparación de las imágenes obtenidas para los diversos tiempos de soldadura.

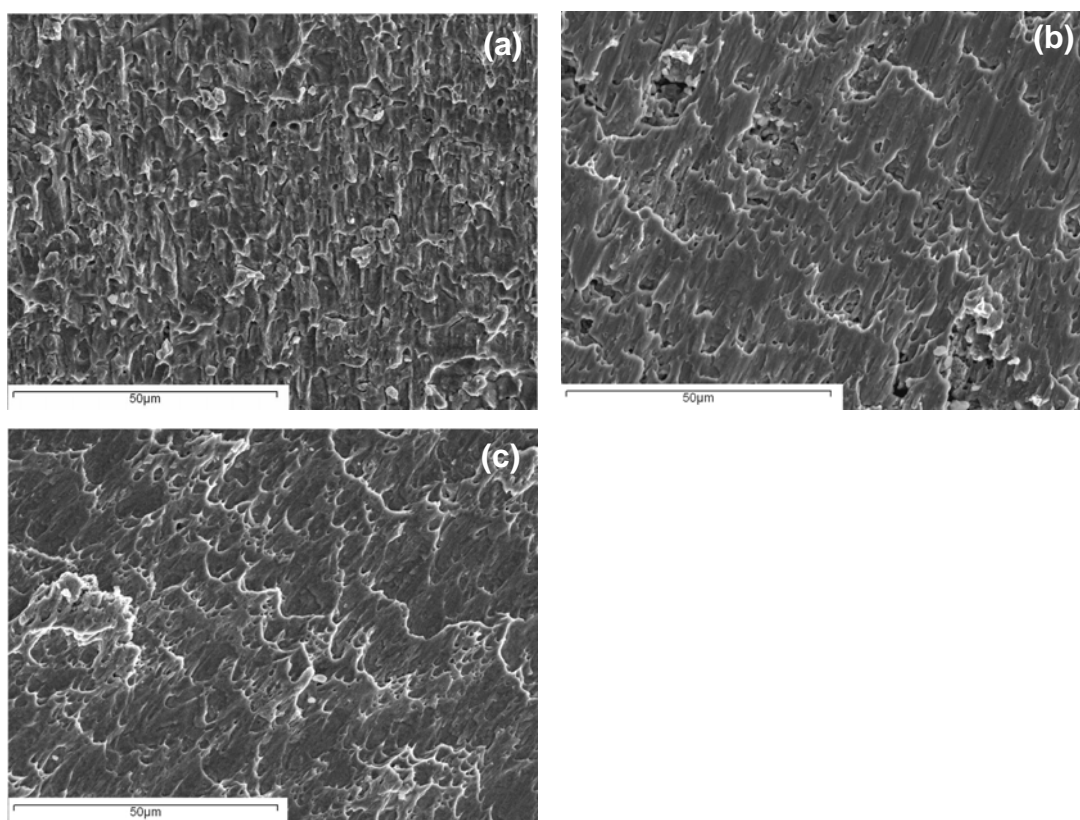


Figura 4.77. Superficies de fractura de las uniones soldadas a 850 °C durante (a) 30 minutos, (b) 45 minutos y (c) 60 minutos.

Se observa claramente que la superficie de fractura comienza a presentar deformación plástica ya en el ensayo a 30 minutos, siendo ésta mucho más acusada en los ensayos a 45 y 60 minutos, lo cual explica los resultados de resistencia obtenidos en los ensayos mecánicos para estas temperaturas y tiempos.

- Uniones realizadas a 875 °C

Los ensayos mecánicos, determinaron que a esta temperatura la resistencia de la unión es menor que para una temperatura de 850 °C. Como ya se ha estudiado en el apartado correspondiente, a esta temperatura, el Fe difunde en gran medida hacia el metal duro,

lo que conlleva a la pérdida de ductilidad del intermediario de soldadura. Lo que se puede observar en la superficie de fractura de la Figura 4.78 que corresponde a un tiempo de 45 minutos y donde se aprecia una menor deformación plástica. Esta fragilización del intermediario, provoca que las tensiones internas sean mayores produciendo la rotura a menores esfuerzos.

En la imagen se observa cierta porosidad, posiblemente debido al efecto Kirkendall debida a la diferencia de difusividades en el material y que es intrínseca al proceso de soldadura por difusión. Este efecto también estaría favorecido por la temperatura del proceso.

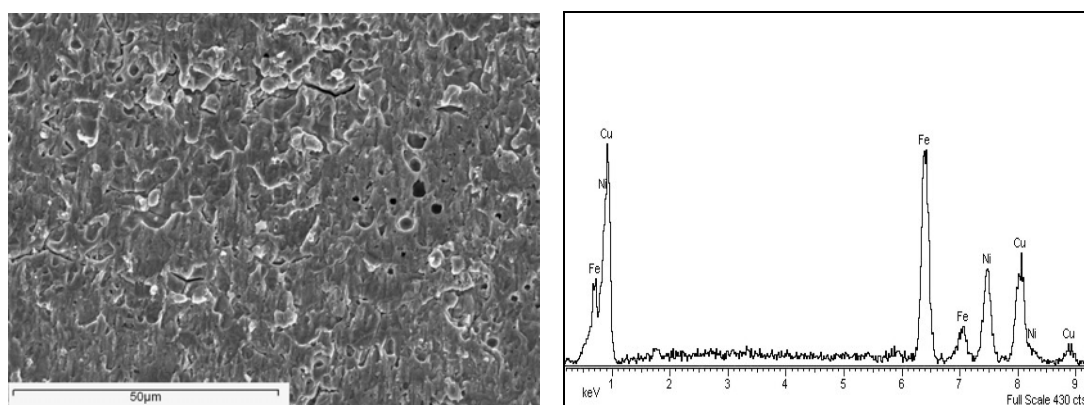


Figura 4.78. Superficie de fractura y análisis EDX de la unión soldada a 875 °C durante 45 minutos.

Como se ha podido observar en el apartado de caracterización microestructural de las uniones, a esta temperatura se aprecia la aparición de defectos globulares de gran tamaño, en las proximidades del WC-Co. El análisis de estas zonas determinó que se tratan de impurezas derivadas del proceso de electrodeposición y de elementos aleantes del propio acero. Estas zonas, al igual que los poros, actúan como puntos de nucleación de microgrietas que llevan a la fractura de la unión.

Incluso a pesar de las inclusiones en la zona de reacción y a la degradación del WC-Co observadas a esta temperatura, los análisis de EDX demuestran que la fractura se ha producido en la interfase, en las cercanías del acero, ya que los elementos presentes en la superficie de fractura son Fe, Ni y Cu (Figura 4.78).

El análisis de las inclusiones que quedan en la superficie de fractura, muestran un elevado contenido en silicatos y otros elementos tales como Cr, Mn y Fe (Figura 4.79).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

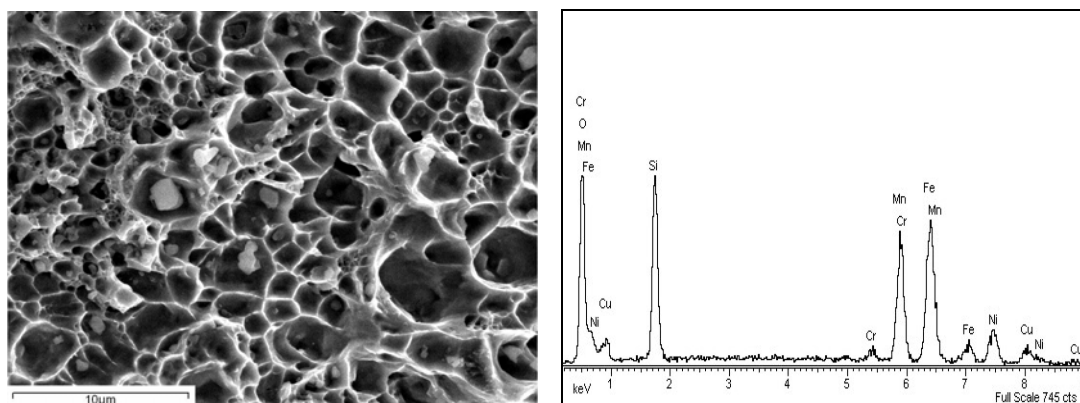


Figura 4.79 Superficie de fractura y análisis EDX de las inclusiones encontradas en la unión soldada a 875 °C durante 30 minutos.

Se podría esperar, a priori, que estas inclusiones fueran las mismas inclusiones globulares que aparecen en la interfase en las cercanías del WC-Co, analizadas en el apartado de caracterización microestructural de la unión (4.2.2), y que fueron identificadas como sulfuros y óxidos. Sin embargo, en ninguno de los análisis EDX de las superficies de fractura se ha detectado azufre, por lo que se considera que estas inclusiones de sulfuros y óxidos tienen menos influencia en la resistencia de la unión que la fragilización del intermediario debida a la difusión del Fe y otros elementos. En la interfase de reacción de la zona del WC-Co la difusión se ha producido de tal manera que la resistencia es superior a la zona de reacción del lado del acero, como se ha comprobado con los estudios de dureza.

4.2.5 Conclusiones Parciales

Se ha podido comprobar la viabilidad de la soldadura por difusión entre acero AISI O2 /WC-Co, con el empleo de un intermediario Ni-Cu. La temperatura de la soldadura determina en gran medida la difusión, siendo esta una variable mucho más influyente que el tiempo. La máxima resistencia mecánica no coincide con el máximo de difusión. Se deduce que existe un máximo de difusión óptimo para obtener la mayor resistencia mecánica. Este punto se encuentra cuando el Fe ha difundido hasta las proximidades del metal duro, pero no ha llegado a producirse una reacción en estado sólido entre éste y el propio metal duro. Se ha encontrado también que un exceso de difusión, provoca que precipiten en la interfase impurezas y elementos aleantes del propio acero, lo cual origina puntos de nucleación de grietas y una menor resistencia de la unión.

4.3. SOLDADURA POR DIFUSIÓN DINÁMICA EN HORNO DE INDUCCIÓN**4.3.1. Ensayos Preliminares.**

El estudio microestructural de las distintas intercaras de unión TiC/Acero, obtenidas durante los procesos de soldadura estáticos y dinámicos muestra la influencia de los diferentes parámetros utilizados. Estos ensayos se han llevado a cabo en el horno de inducción de alta frecuencia diseñado dentro del grupo de investigación para ensayos de soldadura por difusión dinámicos. En este punto, hay que remarcar que todos los ensayos han sido realizados en ausencia de vacío o atmósfera protectora.

Como ya se explicó en el capítulo de procedimiento experimental (3.3.3), se comprobó como afecta la variación de un parámetro fundamental como es la presión de soldadura, además de evaluar otros aspectos no menos importantes como la generación de tensiones debidas al proceso de enfriamiento y a la presencia o no de un intermediario de soldadura.

En todos los casos, los fenómenos difusivos que tienen lugar a través de la intercara de unión producen una interfase de reacción, formada por los diferentes elementos de aleación de ambos materiales (Figura 4.80).

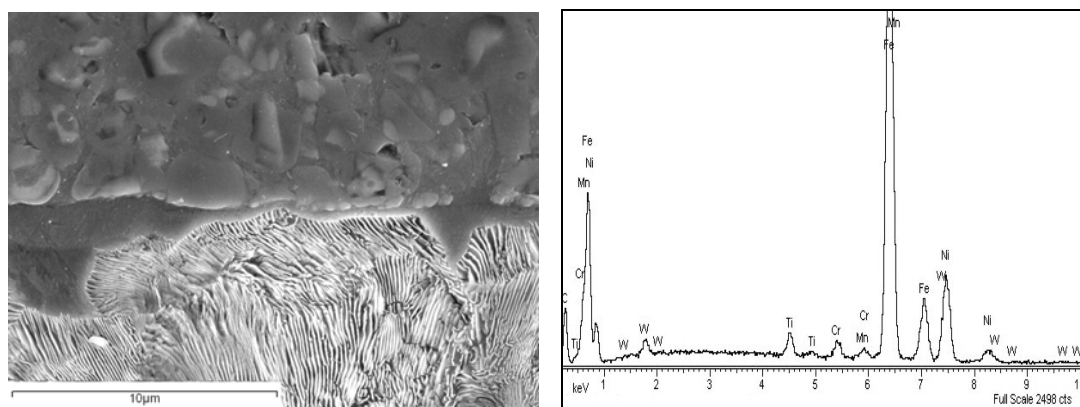


Figura 4.80. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra B2 (57.5 MPa y ciclo E2) y análisis EDX de la interfase de soldadura.

En los resultados obtenidos en procesos de soldadura por difusión estática (ciclos E1 y E2), se observaron variaciones en la composición de esta interfase con el aumento de la carga aplicada (Tabla XII). Un aumento de la presión genera una mayor superficie de contacto, favoreciendo así los fenómenos difusivos a través de la intercara de unión. La

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

interfase formada se enriquece en elementos procedentes del metal duro (Ti,Ni,W,Cr) cuanto mayor es la carga aplicada.

Tabla XII Variación de la composición de la interfase de reacción en función de la carga en ciclos estáticos E2, sin intermediario.

Elemento	Composición %wt		
	B1	B2	B3
Ti	0.19	1.46	3.68
Cr	1.10	1.29	2.22
Mn	1.63	0.67	-
Fe	85.18	58.92	43.18
Ni	7.11	17.05	36.38
W	-	2.03	7.64

Las imágenes de las intercaras obtenidas con el ciclo E1 (muestras A1-A3) (Figura 4.81), muestran como se ha producido la separación de la intercara como resultado de las tensiones residuales originadas durante el proceso, a la presión (44,5-70 MPa) y la temperatura (850 °C) utilizadas en el ciclo de soldadura. Este efecto está favorecido por las condiciones de presión utilizadas en la ciclo de enfriamiento, ya que durante el ciclo de soldadura la descarga se produce al tiempo que comienza el enfriamiento. Las tensiones residuales generadas durante el ciclo termomecánico, se acumulan en la intercara provocando la rotura de la unión por esta zona debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica.

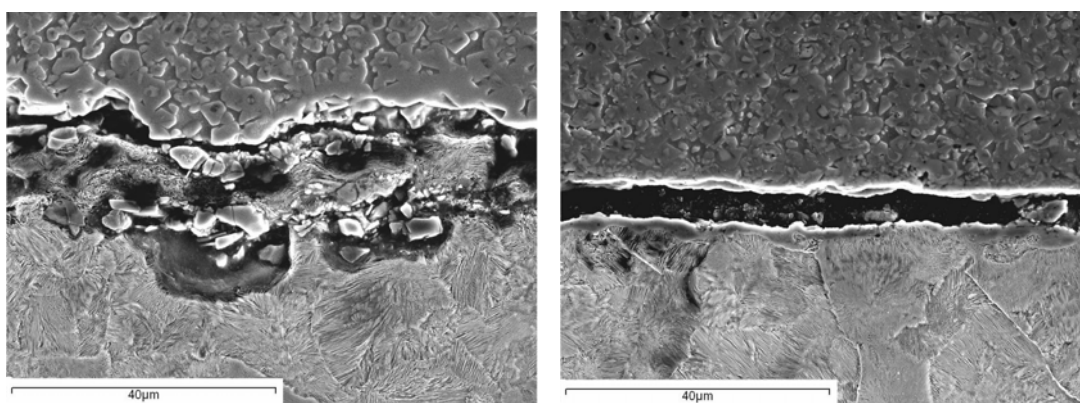


Figura 4.81. Detalle de las intercaras de soldadura de las muestra A1 y A2 (44.5 y 57.5 MPa).

Por otro lado, cuando los procesos de soldadura son realizados bajo las mismas condiciones de presión, se obtiene una mejor unión en los casos en los que se mantiene cierta presión durante el proceso de enfriamiento, hecho que sucede para los ensayos en los que es utilizado el ciclo E2 (muestras B1-B3 y C1-C2). En estos casos el efecto de

las tensiones internas generadas durante el ciclo de presión y temperatura han sido minimizadas, y por lo tanto se evita la rotura de las uniones.

Ya en las muestras B1 y B2 (44.5y 57.5 MPa) se puede apreciar una buena unión, sin defectos ni porosidad (Figura 4.82)

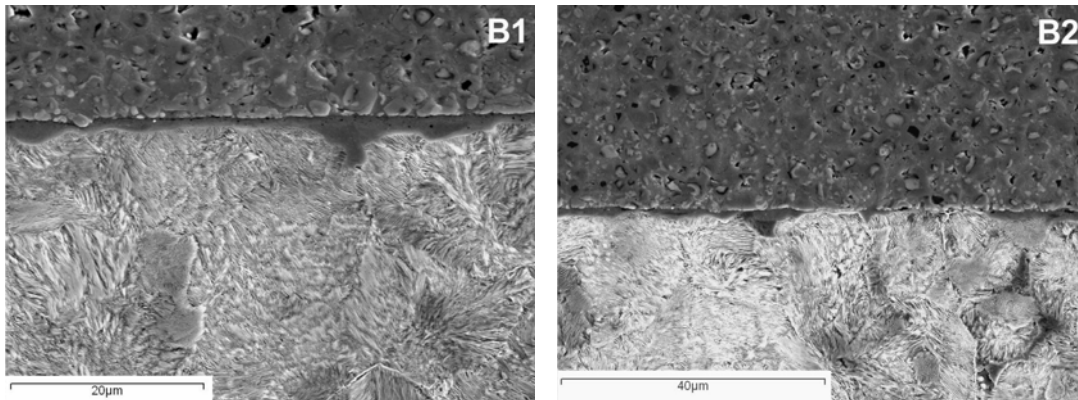


Figura 4.82. Detalle de las intercara de soldadura de las muestra B1 y B2 (44.5 y 57.5 MPa).

Sin embargo, con las condiciones más extremas de carga, muestra B3 (70 MPa), las tensiones generadas son suficientemente altas como para provocar la separación física de los materiales de partida (Figura 4.83).

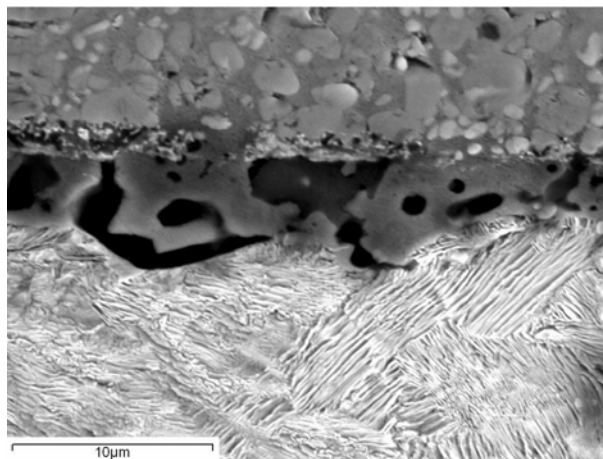


Figura 4.83. Detalle de las intercara de soldadura de la muestra B3 (70 MPa).

En los ensayos en los que se ha utilizado un intermediario de soldadura, cuya función es no solo la de amortiguar los efectos de la diferencia de coeficientes de expansión térmica, sino la de favorecer los fenómenos difusivos en la intercara, se obtienen uniones de alta calidad y libres de defectos. Debido a la composición del acero AISI O2, se produce la formación inclusiones de óxidos y silicatos en la intercara de reacción Acero/Ni (Figura 4.84). Estas inclusiones, migran a través de la intercara por efecto

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Kirkendall, promovidas por el efecto de la presión en los fenómenos difusivos, pudiendo llegar a ser perjudiciales debido a su disposición alineada y paralela a la línea de unión, ya que proporcionan una elevada fragilidad a la unión soldada.

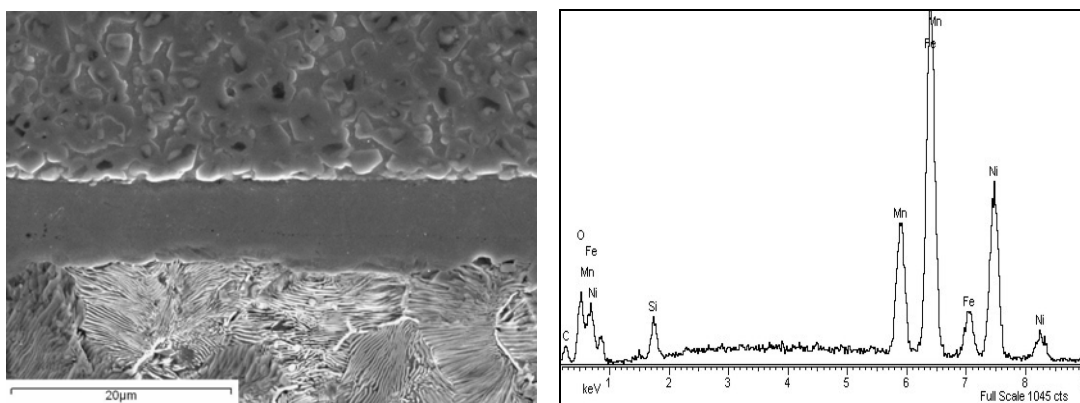


Figura 4.84. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra C1 (ciclo E2, 44.5 MPa) y análisis de las inclusiones halladas dentro del intermediario de Ni.

Comparando las muestras C1 (44.5 MPa) y C2 (57.5 MPa), en las cuales sólo ha habido variación en la presión ejercida, se puede apreciar como a mayor presión se obtiene una intercara más homogénea (Figura 4.85).

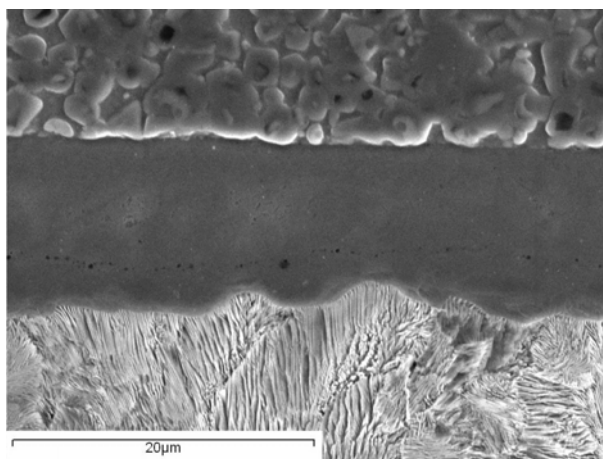


Figura 4.85. Intercara de soldadura de la muestra C2 (ciclo E2, 57.5 MPa).

Este hecho se aprecia mejor en el lado del intermediario con el acero, en el cual se produce la solubilización del Ni en este acero a la temperatura de austenización y posteriormente durante el enfriamiento se estabiliza la fase austenita, formando una interfase de reacción entre el acero y el propio intermediario. A mayores aumentos se puede comprobar como crecen las láminas de cementita desde esta interfase rica en Ni y Fe (Figura 4.86).

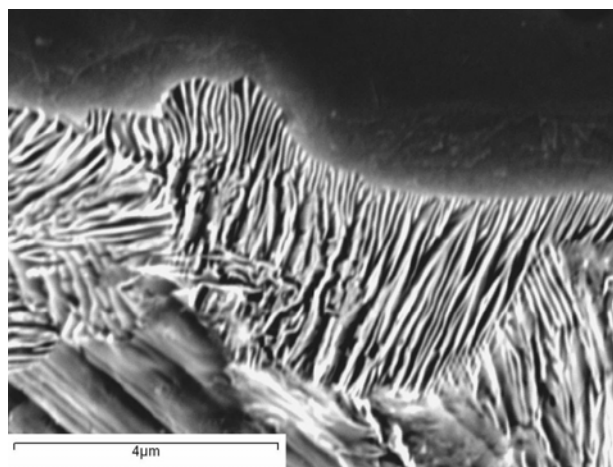


Figura 4.86. Detalle de la intercara de soldadura de la muestra C2. Láminas de cementita creciendo a partir de la interfase austenítica.

Los mapas de rayos X para ambas muestras (Figuras 4.87 y 4.88) permiten apreciar como se ha producido la interdifusión de los elementos de aleación de ambos materiales base a través de la intercara de unión.

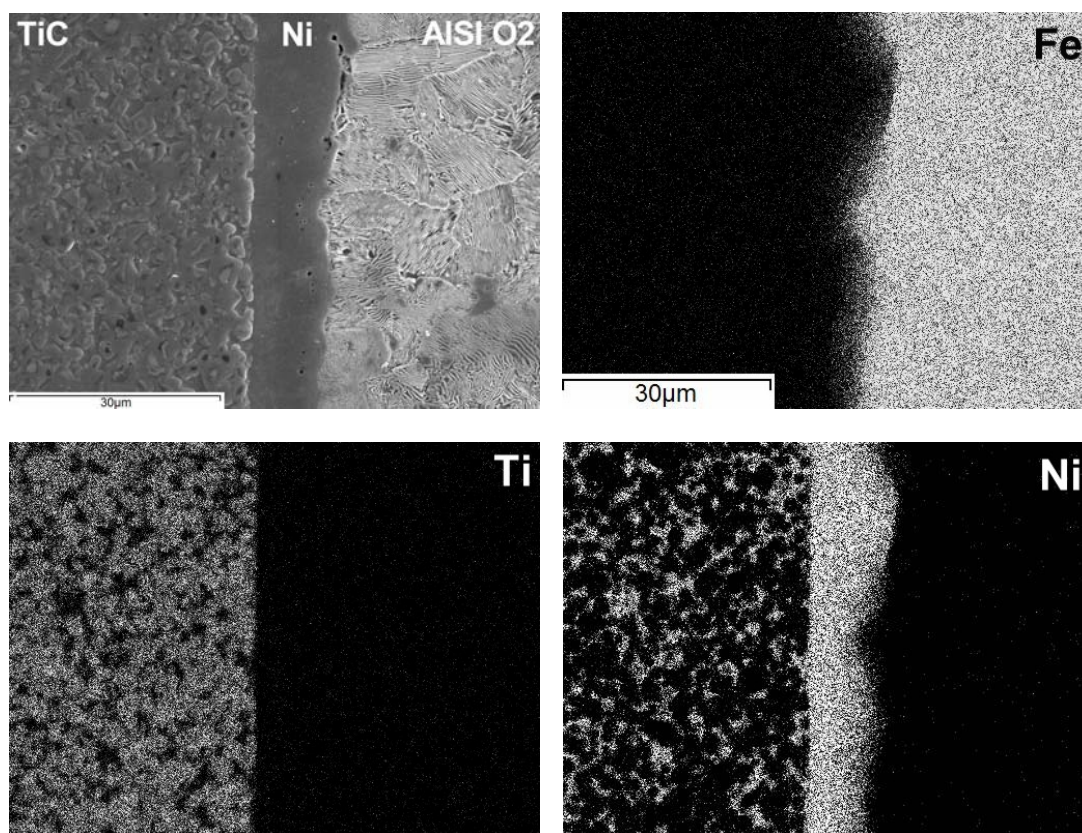


Figura 4.87. Mapa de rayos X de la muestras C1 (ciclo E2, 44.5 MPa).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

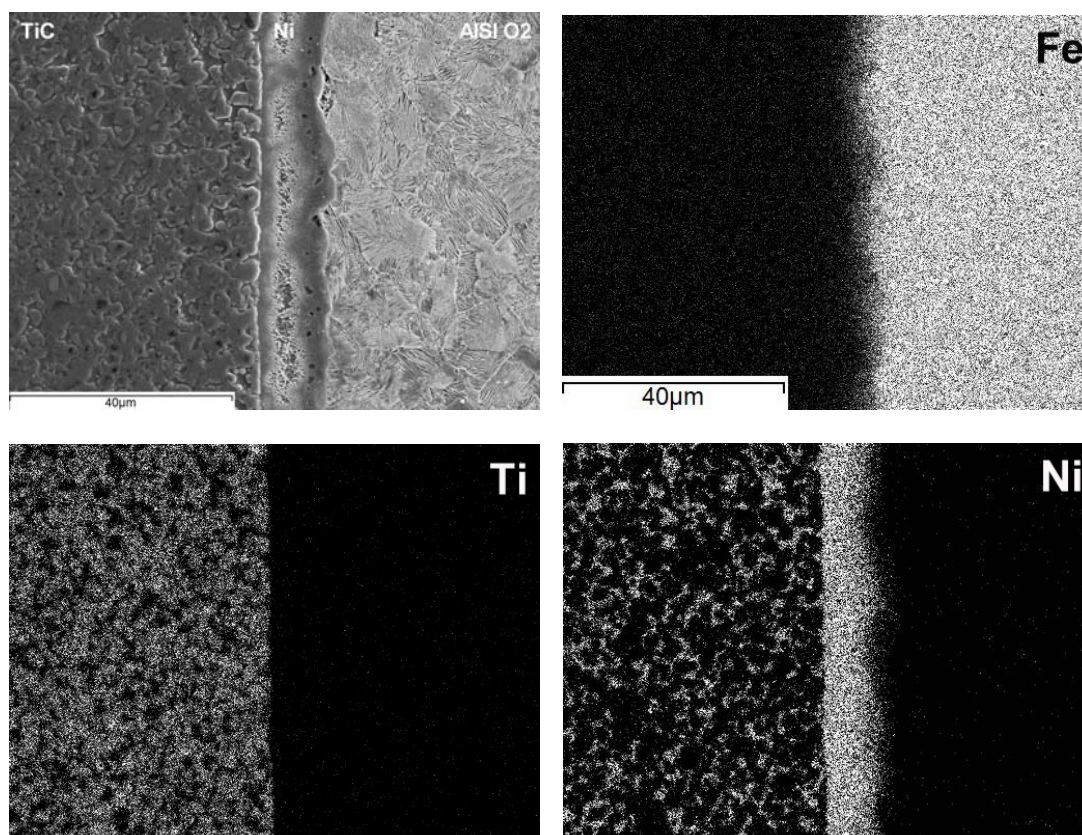


Figura 4.88. Mapa de rayos X de la muestras C2 (ciclo E2, 57.5 MPa).

En el caso de las muestras soldadas mediante aplicación de ciclos tipo F (ciclos dinámicos: 63 ± 12.5 MPa), se puede observar como la aplicación de ciclos de carga y descarga durante el proceso de unión promueve los mecanismos de deformación y por tanto los procesos difusivos a través de límite de grano en la intercara de soldadura.

En el ensayo sin intermediario de soldadura, las tensiones residuales provocan el agrietamiento y rotura de la unión (Figura 4.89(a)) como ya se observó. Sin embargo, en el ensayo con intermediario se consigue una intercara de unión homogénea, libre de defectos y con un menor número de inclusiones. En la Figura 4.89 (b) se observa una densificación (coalescencia y crecimiento de grano) del TiC en la zona cercana a la intercara de unión, resultado de los efectos combinados de la deformación plástica y los procesos difusivos, promovidos ambos por los ciclos de carga y descarga.

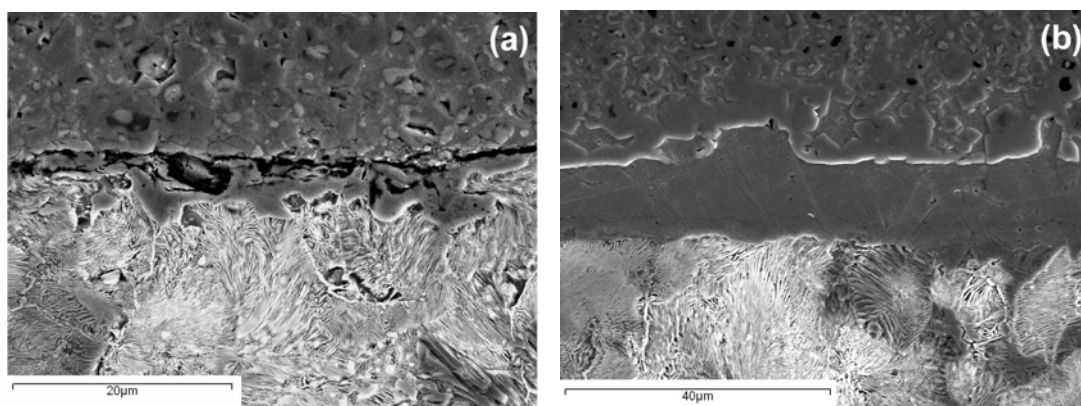


Figura 4.89. Intercaras soldadura obtenidas mediante ciclos de fatiga (ciclo F: 63 ± 12.5 MPa), (a) muestra D1, sin intermediario de soldadura y (b) muestra D2, con intermediario de Ni.

En las zonas de las muestras sometidas a ciclos de carga y descarga (ciclos F) sin intermediario (D1) en las que se ha mantenido la unión entre ambas intercaras se puede corroborar como los ciclos de carga promueven al difusión de los elementos de aleación de forma más activa que cuando se aplica la carga de forma estática debido a la mayor microdeformación plástica de las rugosidades superficiales (Figura 4.90).

En la zona de reacción formada, se aprecia que todos los elementos que forman el carburo de titanio, han difundido hacia el acero en mayor o menor grado para formar una solución sólida compleja rica en hierro. La difusión del cromo produce zonas aisladas ricas en este elemento y pobres en hierro en la zona más cercana al acero. Estas zonas pueden ser glóbulos de carburos, los cuales serían perjudiciales para la unión si llegaran a crecer puesto que aparecen paralelas a la línea de unión.

El intermediario de níquel, además de amortiguar las tensiones y facilitar la unión entre los dos materiales, actúa como barrera de difusión del cromo hacia el acero. Este hecho se puede comprobar en la Figura 4.91, donde no se ha detectado la presencia de cromo ni la de wolframio.

Sin embargo, si que se puede corroborar claramente la zona de densificación dentro del carburo de titanio. En esta zona, el níquel del binder, ha difundido hacia el intermediario dejando una zona rica en titanio. En el lado opuesto, la zona de reacción entre el intermediario y el acero está más definida y aparece más uniforme que en el caso de la unión sin intermediario.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

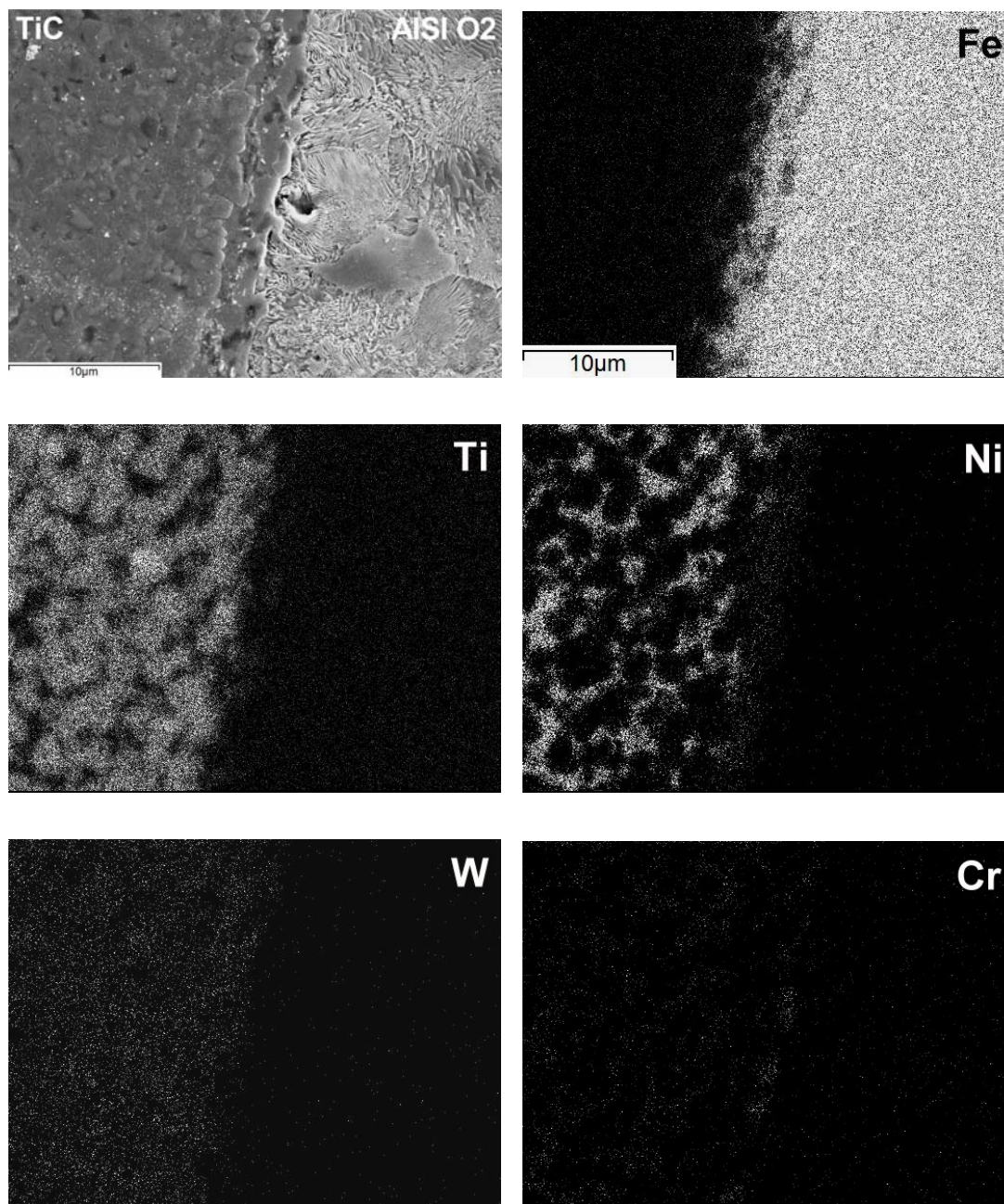


Figura 4.90. Mapa de rayos X de la muestra D1 (ciclo F: 63 ± 12.5 MPa, sin intermediario).

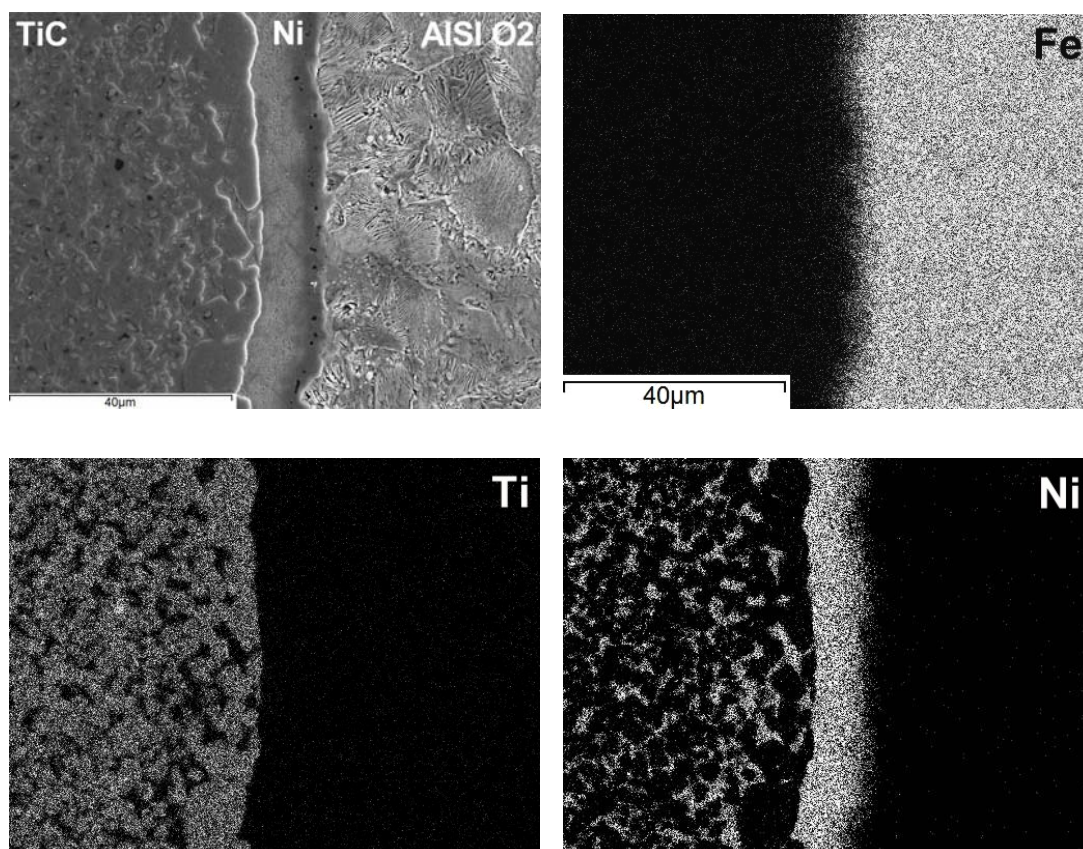


Figura 4.91. Mapa de rayos X de la muestra D2 (ciclo F: 63 ± 12.5 MPa, con intermediario de Ni).

Analizando la intercara a mayores aumentos y realizando análisis puntuales en diversas zonas de la unión (Figura 4.92), se observa que el Fe ha difundido hasta la zona de densificación, sin embargo ni el Ti ni el Cr han difundido hasta la intercara del acero. El Ti sólo ha difundido, en muy pequeña cantidad, a muy poca distancia (1-2 μm).

Así pues, el intermediario frena el frente de difusión del Ti y Cr, elementos que pueden formar carburos frágiles en la intercara.

En la zona de reacción, cerca del acero, y que es claramente visible a mayores aumentos (Figura 4.92 (e)), se genera una solución sólida de Ni, Fe, Mn, Cr, mezcla de los elementos que componen el acero con el Ni del intermediario.

Comparando los análisis EDX puntuales realizados a lo largo de las intercara de muestras soldadas mediante ciclos dinámicos y estáticos, muestras D2 y C2 respectivamente (Figura 4.93), se pueden estudiar los efectos que produce en la difusión la aplicación de ciclos de carga y descarga de la soldadura por difusión dinámica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

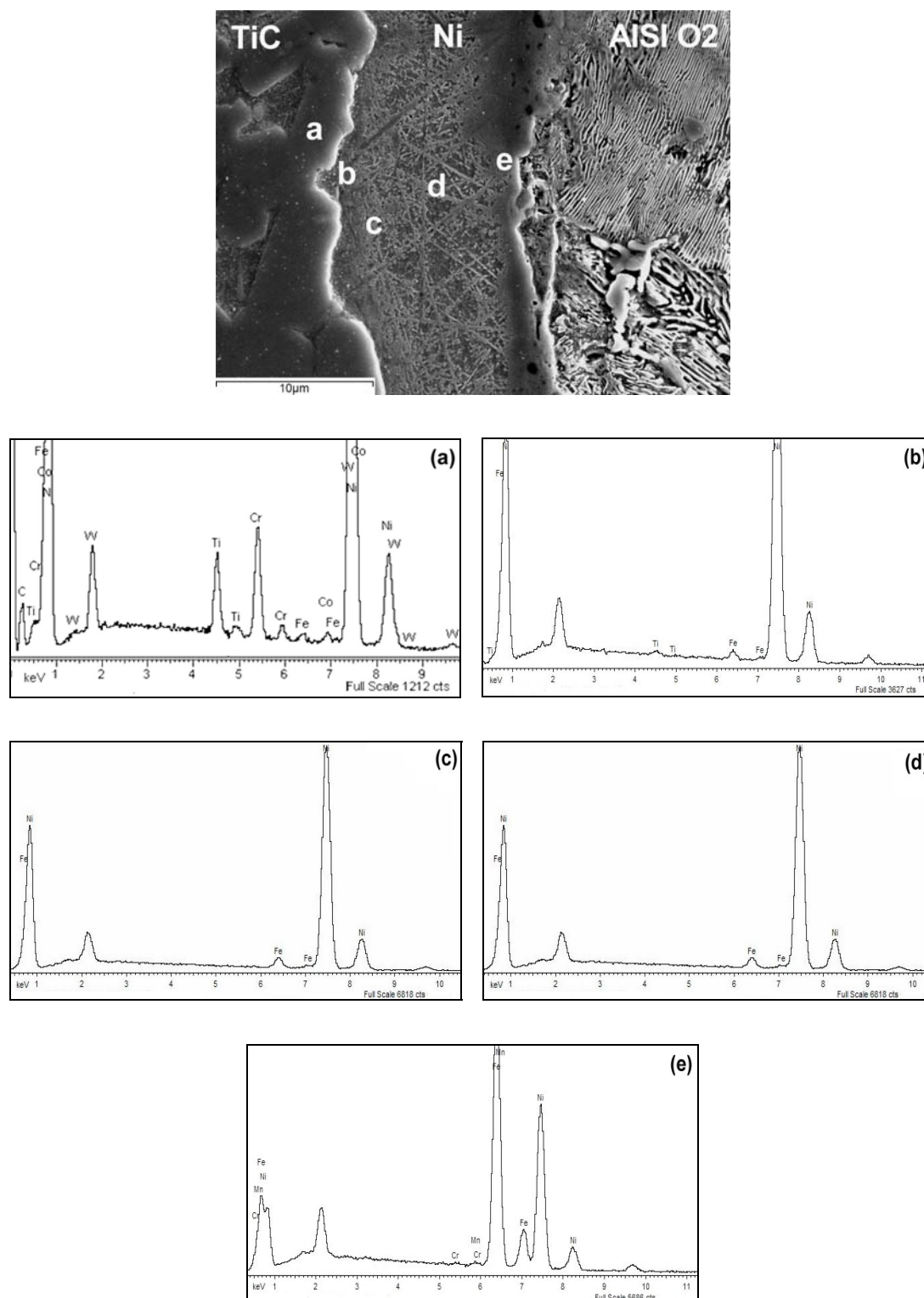


Figura 4.92. Análisis EDX puntuales de la intercara de soldadura de la muestra D2.

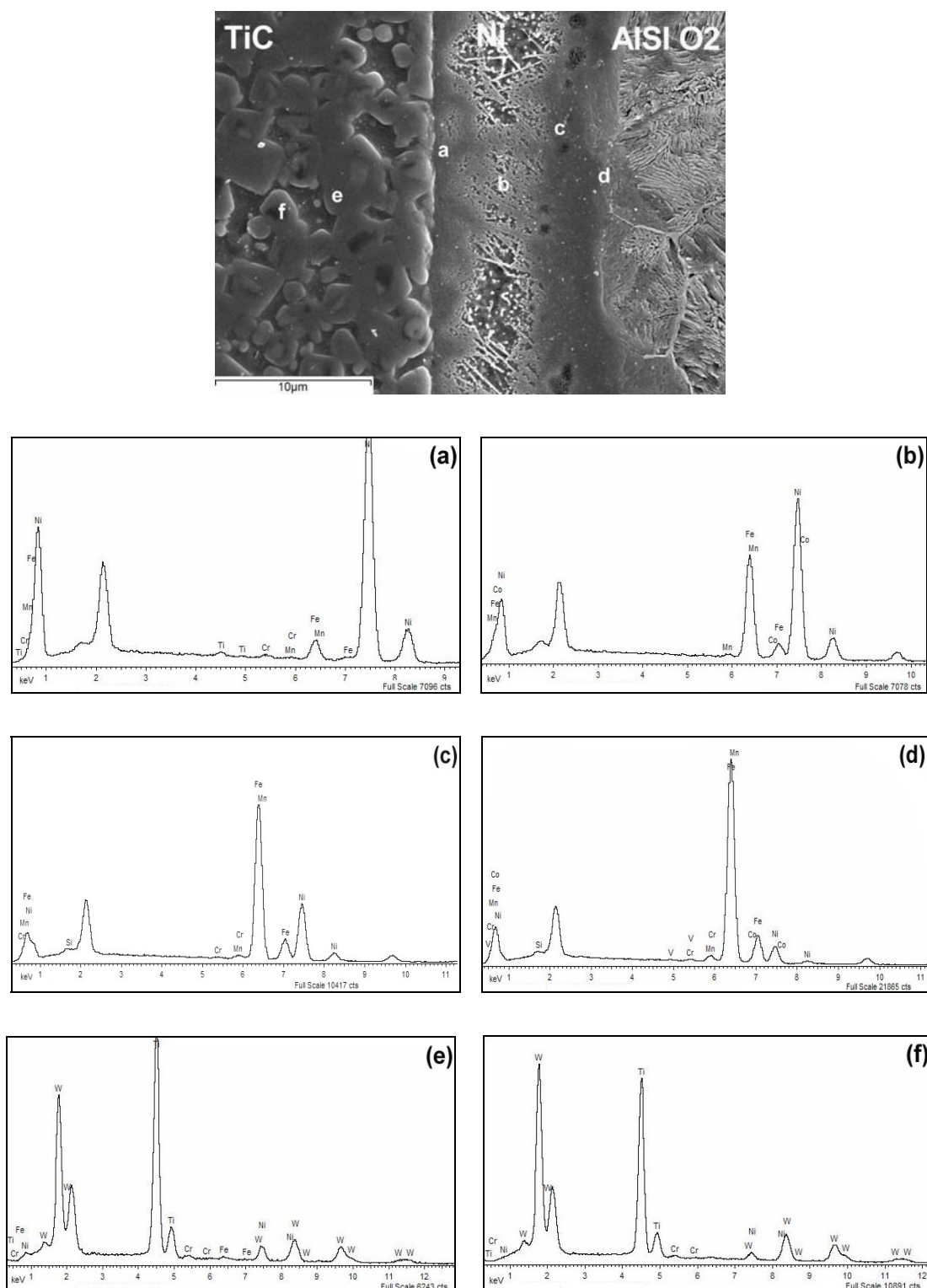


Figura 4.93. Análisis EDX puntuales de la intercara de soldadura de la muestra C2.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Atendiendo a los análisis realizados en el intermediario, en la zona de reacción con el carburo de titanio, se observa que para la muestra soldada mediante ciclo estático convencional, se produce la difusión de Cr, desde el carburo, así como de mayor cantidad de Fe y Mn difundido desde el acero. Este hecho, podría resultar beneficioso, a priori, sin embargo se ha comprobado que el Fe disminuye la tenacidad del intermediario de soldadura, así como el Cr puede producir la formación de carburos.

En los ciclos dinámicos, el efecto de los ciclos de presión se aprecia en mayor medida en la zona del carburo de titanio, al cual densifica creando una zona de reacción que frena el frente de difusión del Cr y del carbono hacia el acero, y evitando la posible formación de carburos frágiles dentro de la intercara. Al mismo tiempo que evita la entrada de Fe dentro de la estructura del carburo, el cual fragilizaría el binder de Ni.

- Conclusiones Parciales

Una vez analizadas las intercargas de unión, y de los ensayos previos de soldadura, fueron extrapoladas las condiciones de temperatura, tiempo de la isoterma, y frecuencia, así como la necesidad de intermediarios de soldadura y de relajación de las tensiones térmicas manteniendo cierta carga durante el proceso de enfriamiento, para llevar a cabo los ensayos reales. Sin embargo, las condiciones de presión fueron disminuidas, ya que en los ensayos reales, las uniones no se realizan con muestras carburos cementados, sino con muestras de acero proyectadas con carburos de WC-Co, para las cuales se requiere aplicar una presión menor para evitar las deformaciones y la degradación de la capa de proyección. Por este motivo, el valor de presión utilizado es del orden de 25MPa.

4.3.2 Soldadura por Difusión Dinámica Acero/NiCuNi/WC-Co(HVOF)/Acero

4.3.2.1 Ensayos Preliminares

Los resultados preliminares realizados para evaluar la formación de óxidos en la intercara de soldadura cuando se inicia el ciclo térmico, confirman la necesidad de retrasar la subida de temperatura hasta que se alcance una cierta presión. Esto evita la presencia de aire (oxígeno) y humedad en la intercara, que provoca la oxidación del cobre del intermediario de soldadura. La presencia de estos óxidos y sales disminuiría la resistencia de la unión.

En la Figura 4.94 se muestra la superficie de fractura obtenida tras el ensayo de tracción realizado en las muestras soldadas en ausencia de atmósfera protectora e iniciando los ciclos de presión y temperatura al mismo tiempo. Como consecuencia del aumento de temperatura en una atmósfera no protegida, se puede apreciar que la superficie ha sufrido un alto grado de oxidación durante el proceso.

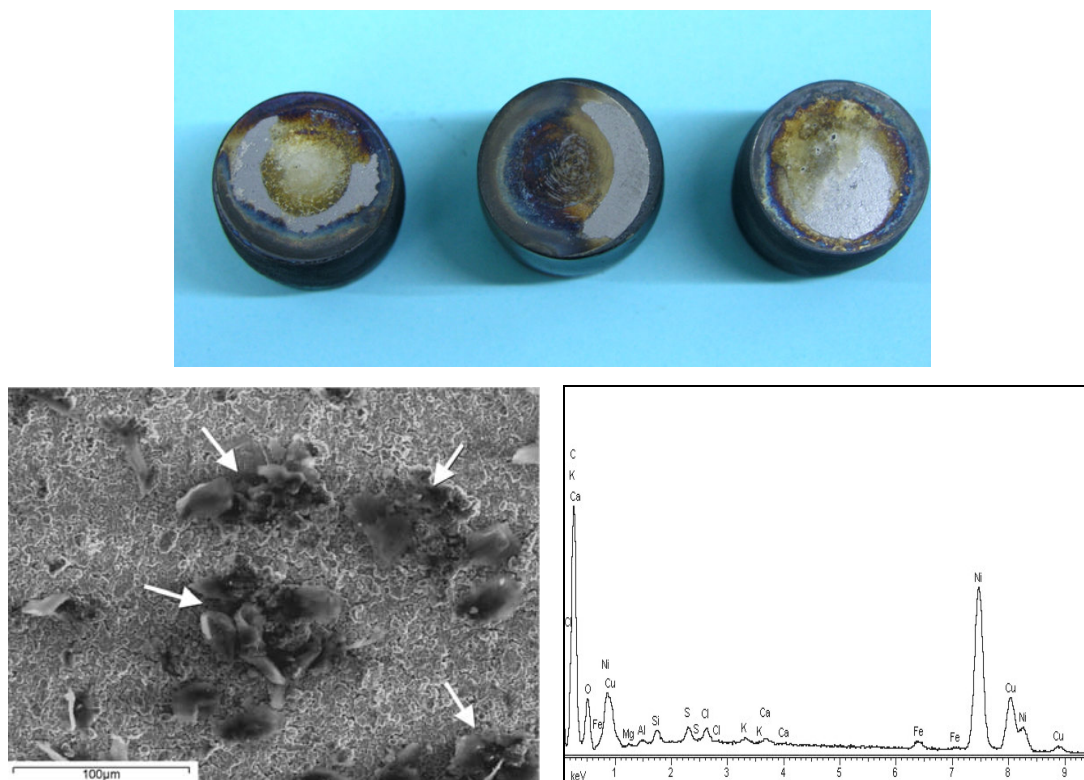


Figura 4.94. Superficies de fractura de los ensayos preliminares cuando se inician los ciclos de temperatura y presión al mismo tiempo.

Los análisis EDX realizados en la superficie de fractura confirman la presencia de fases oxidadas y de sales.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados de tensión máxima a tracción obtenidos para estas muestras fueron del orden de 10 MPa (entre 4 y 14 MPa), debido a los cuales se opta por retrasar el inicio de la rampa de temperatura, con respecto a la presión, hasta alcanzar unos 2-4 MPa (100-200 kgf), hecho que no afecta de forma significativa a la sincronización carga-temperatura durante la isoterma de soldadura y que, sin embargo, evita la entrada de aire en la intercara. Los resultados mostrados en los apartados posteriores son los obtenidos en estas últimas condiciones.

4.3.2.2 Caracterización Microestructural

Debido a la configuración de las muestras estudiadas, en este capítulo de caracterización microestructural se hace referencia a dos intercargas diferentes, obtenidas ambas durante el proceso de soldadura por difusión dinámica, pero que se evalúan por separado.

En la Figura 4.95 se muestra una imagen general de las uniones obtenidas, en la cual se indica la localización de las diferentes zonas, así como la posición de las intercargas a las que se hará referencia a partir de este punto.

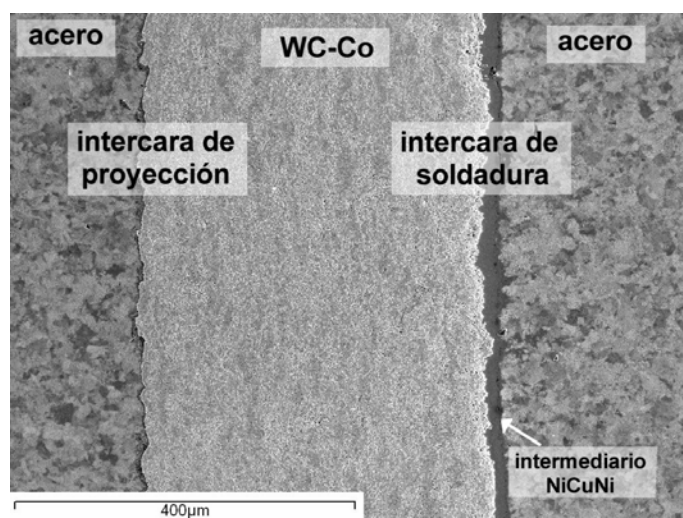


Figura 4.95. Esquema general de las uniones acero/WC-Co (HVOF)/NiCuNi/acero obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica en horno de inducción.

Por un lado se estudia la *intercarga de proyección*. Esta intercarga, Acero/WC-Co, es aquella que se obtiene durante el proceso de proyección térmica HVOF y que se ve modificada durante el tratamiento termomecánico del proceso de soldadura.

Por otro lado se analiza la *intercarga de soldadura*, WC-Co/NiCuNi/Acero, la cual es obtenida por el proceso de soldadura por difusión dinámica y que a su vez se puede

dividir, al igual que aquellas realizadas por soldadura por difusión convencional (estáticas) estudiadas en el apartado 4.2, en otras dos intercaras diferentes: WC-Co/NiCuNi y NiCuNi/Acero.

Como el estudio se ha realizado para tres aceros con diferente composición en carbono, los resultados se exponen de forma separada para cada uno de los aceros y finalmente se realiza una comparación general de los resultados obtenidos de las uniones de los tres aceros.

a) Caracterización Microestructural de la Intercara de Proyección

Se realizó un estudio microestructural de las muestras proyectadas con WC-Co mediante HVOF, antes y después del proceso de unión, con el fin de evaluar las variaciones microestructurales producidas durante el ciclo de soldadura y comprobar sus efectos en la adhesión al sustrato.

Para el tipo de sustratos utilizados en el estudio, se observa que la microestructura de esta intercara, antes de la aplicación del ciclo de soldadura (Figura 4.96), presenta deformación plástica, como consecuencia de la presión a la que los sustratos están sometidos durante el proceso de proyección a alta velocidad (HVOF).

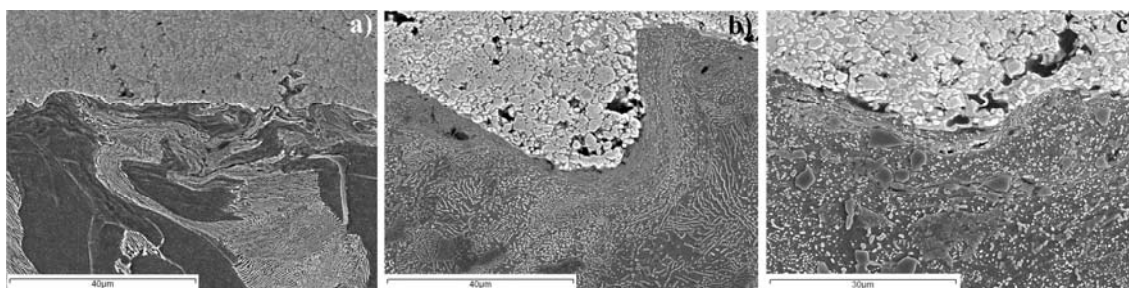


Figura 4.96. Microestructura de la intercara sustrato/WC-Co antes del proceso de soldadura (a) AISI 1045, (b) AISI O2 y (c) AISI D2.

A mayores aumentos (Figura 4.97) se puede distinguir que, en los casos de los aceros AISI O2 y D2, donde la microestructura está compuesta mayoritariamente de carburos y en el caso del AISI 1045 donde la microestructura está compuesta por láminas de cementita, estos carburos se presentan altamente deformados en dirección al flujo plástico sufrido durante la proyección térmica a alta velocidad del WC-Co.

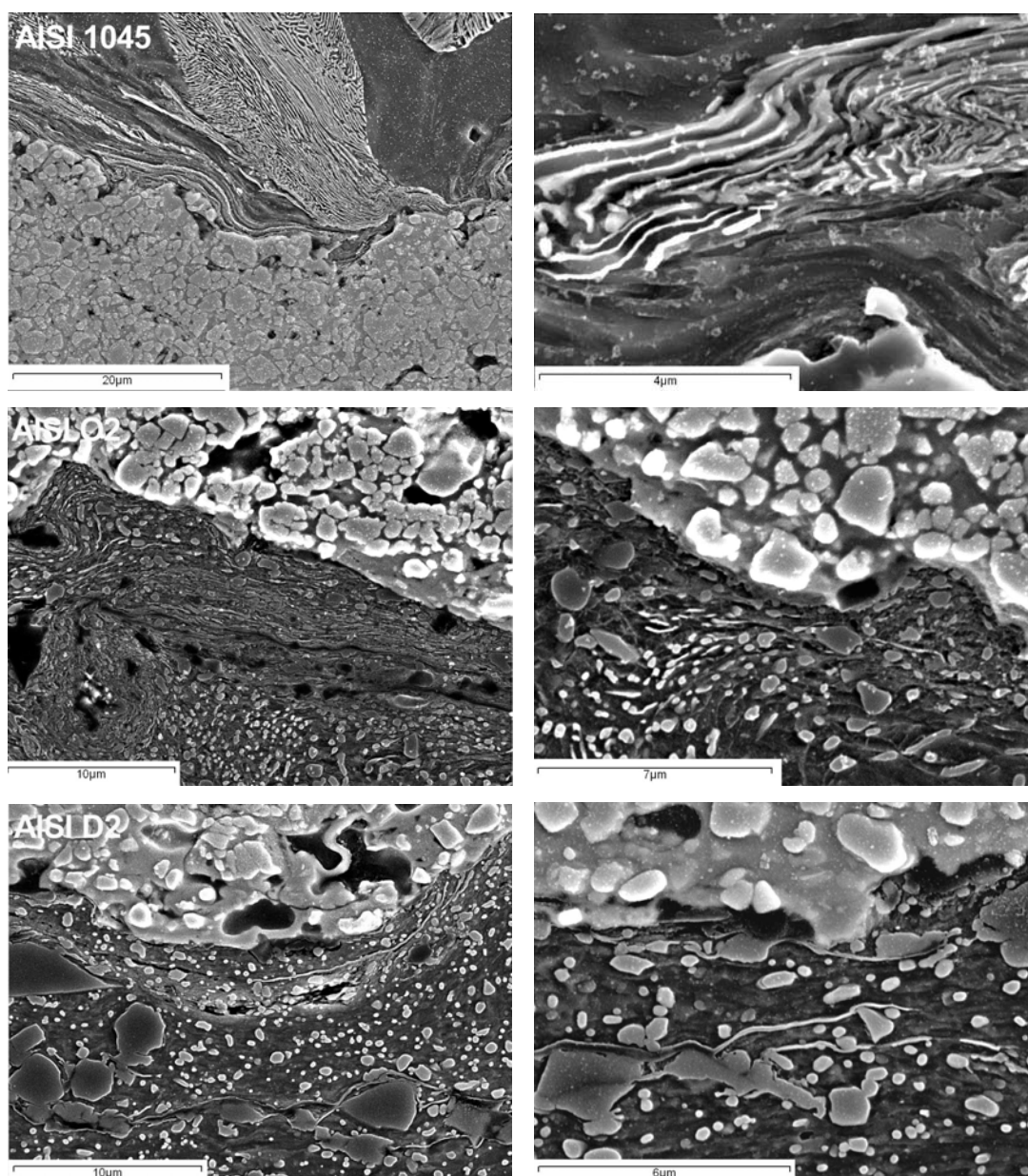


Figura 4.97. Deformación plástica de las intercaras de proyección acero/WC-Co debido al proceso de proyección térmica HVOF.

Debido a esta deformación sufrida, se crean tensiones residuales en esta zona que serán perjudiciales para la estabilidad mecánica de la unión, puesto que esta unión es debida fundamentalmente a un anclaje de tipo mecánico.

Una vez realizados los ciclos de soldadura por difusión estáticos y dinámicos, la microestructura de la intercara de proyección, obtenida después de los ciclos de soldadura en cada uno de los aceros es como la mostrada en las imágenes de las Figuras 4.98 a 4.100.

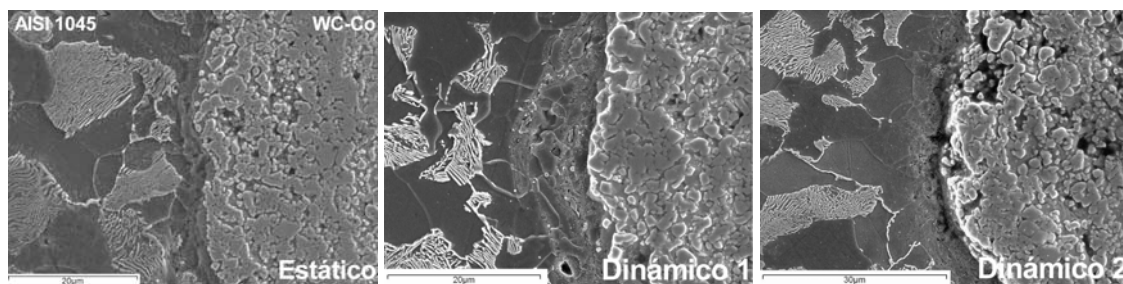


Figura 4.98. Intercaras de proyección para el acero AISI 1045 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.

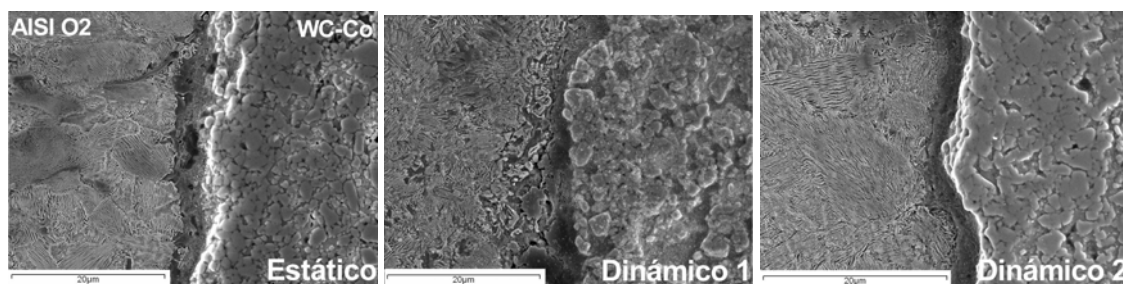


Figura 4.99. Intercaras de proyección para el acero AISI O2 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.

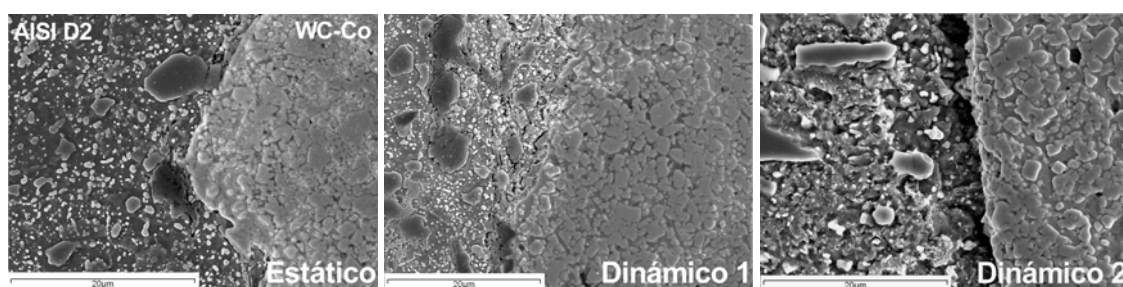


Figura 4.100. Intercaras de proyección para el acero AISI D2 después del proceso de soldadura por difusión en horno de inducción.

En todos los casos, debido al ciclo térmico aplicado se produce la solubilización y posterior recrystalización de la estructura del sustrato, en las zonas contiguas a la intercara de proyección Acero/WC-Co. Este hecho elimina la deformación plástica observada antes del proceso de soldeo que lleva asociado bien la eliminación total de las tensiones residuales o bien un alto grado de atenuación de estas tensiones producidas por el proceso de proyección.

Se produce además una marcada disminución del tamaño de grano del acero con respecto al estado de partida. Este hecho, se aprecia con mayor nitidez en el acero AISI 1045 y se debe, en parte, al ciclo térmico y en parte, al ciclo de carga aplicado.

El ciclo térmico provoca, como ya se ha comentado, la solubilización del sustrato, para posteriormente durante el enfriamiento, recrystalizar en una estructura que debería

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

situarse, en función de las temperaturas y tiempos empleados, entre las obtenidas tras un recocido y un normalizado. Como el tiempo a la temperatura de austenización (850 °C para los aceros AISI 1045 y AISI O2, y 875 °C para el AISI D2) es de solamente 10 minutos y el enfriamiento desde esta temperatura hasta 600 °C se produce en segundos, el proceso de crecimiento de grano se ve restringido.

Los ciclos de carga producen, una aceleración en los procesos de transformación que permiten obtener las estructuras de equilibrio, en todos los aceros, pero debido al ciclo de temperaturas, se obtiene un tamaño de grano muy fino, así como una perlita fina, en los aceros AISI 1045 y O2 que proporcionan unas buenas propiedades mecánicas.

Debido a los procesos difusivos, que son activados termo-mecánicamente, se origina una interfase en la intercara de proyección, que es el resultado de la difusión de los elementos de aleación de ambos materiales. El análisis de esta interfase indica que se trata de una solución sólida compleja compuesta principalmente de Fe, W y Co (Figura 4.101).

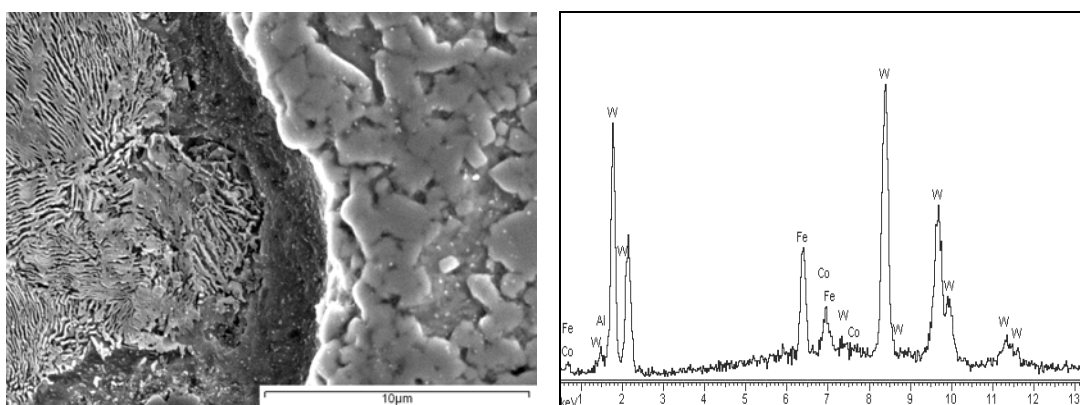


Figura 4.101. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI O2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 2.

Esta interfase se aprecia claramente en los aceros AISI 1045 y O2 en los que la microestructura es ferrítico-perlítica o perlítica. En el caso del acero AISI D2, el cual debido a su contenido de C, Cr y V posee una estructura formada fundamentalmente por carburos en una matriz ferrítica, el efecto de los procesos difusivos es ligeramente diferente que en los otros dos aceros estudiados ya que si bien, la interfase de reacción generada existe, aparece de una manera menos obvia, que en los otros dos aceros (Figura 4.100). Para este acero, la interfase debida a la difusión contiene además los elementos mayoritarios de este acero como es el Cr y el V. Estos dos elementos que

tienen gran tendencia a formar carburos, generan carburos nuevos y de muy pequeño tamaño en esta interfase al difundir el C desde el WC-Co. Estos carburos, retiran Cr de la matriz ferrítica del acero, creando una zona de difusión de carácter más anódico que el resto y que se ataca con más facilidad, como puede verse en la Figura 4.102, en la cual se muestra la intercara de proyección obtenida para este acero con el ciclo Dinámico 2, en la que se ha utilizado Nital al 2% como reactivo de ataque metalográfico y donde se distingue claramente el ataque preferente de la zona de reacción.

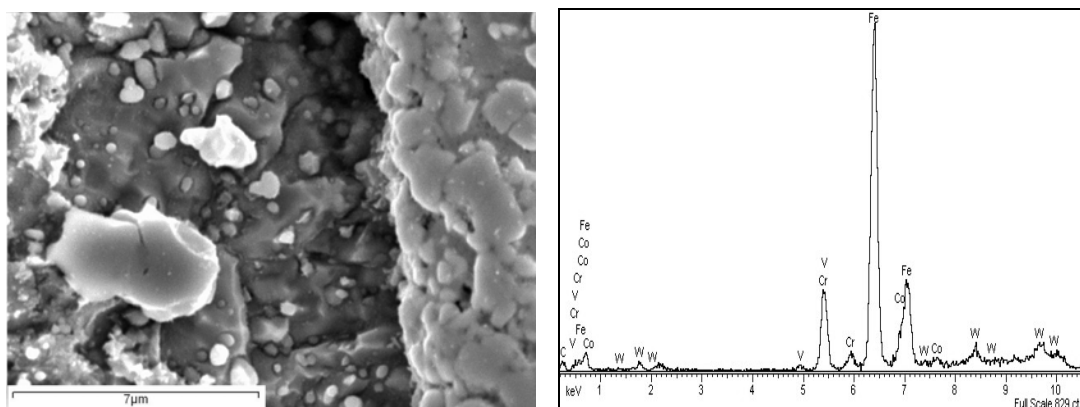


Figura 4.102. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI D2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 2.

Para este acero, el proceso de recrystalización debido al ciclo térmico, produce una interconexión entre las intercaras que no se aprecia en los demás ciclos. Durante el proceso de difusión y recrystalización, los carburos de ambas intercaras se interconectan entre sí como se observa en la Figura 4.103.

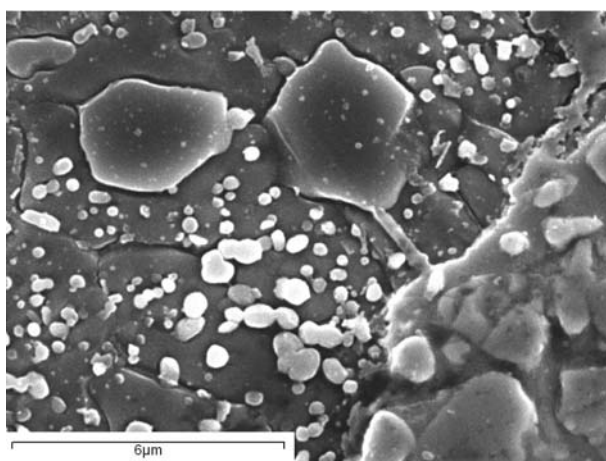


Figura 4.103. Análisis de la interfase originada en la intercara de proyección AISI D2/WC-Co sometida al ciclo de soldadura por difusión dinámico 1.

Así pues, se confirma que debido a los procesos de interdifusión ocurridos a través de la interfase originada durante el ciclo de soldadura, se produce una unión química

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

metálico, mejorando así la adherencia de la capa proyectada. Por lo tanto, a priori se intuyen intercaras con altos valores de resistencia mecánica además de unos recubrimientos más compactos y con mayor resistencia al desgaste.

b) Caracterización Microestructural de la Intercara de Soldadura

Las uniones obtenidas para los diferentes aceros estudiados y sometidos a los distintos ciclos de soldadura por difusión dinámica en horno de inducción son, en todos los casos, homogéneas y libres de porosidad.

Debido a la generación de sulfuros de cobre en la intercara de soldadura, asociada a las condiciones de electrodeposición de la capa de cobre realizada para los ensayos de soldadura por difusión convencional a vacío, se eliminó la adición de tiourea al electrolito utilizado en el proceso de electrodeposición de cobre, con lo que se consigue eliminar las impurezas de sulfuros de la intercara de soldadura.

Como los aceros estudiados poseen diferente contenido en carbono y aleantes, los resultados de la caracterización microestructural de las uniones obtenidas se exponen por separado.

▪ *Intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero AISI 1045*

Conviene recordar que este acero es un acero al carbono con 0.4% C y con una microestructura ferrítico-perlítica, tanto en su estado de recepción como en estado de recocido y normalizado.

Las intercaras obtenidas para los diferentes ciclos de soldeo llevados a cabo se muestran en la Figura 4.104, en las que se corrobora la continuidad y la ausencia de defectos.

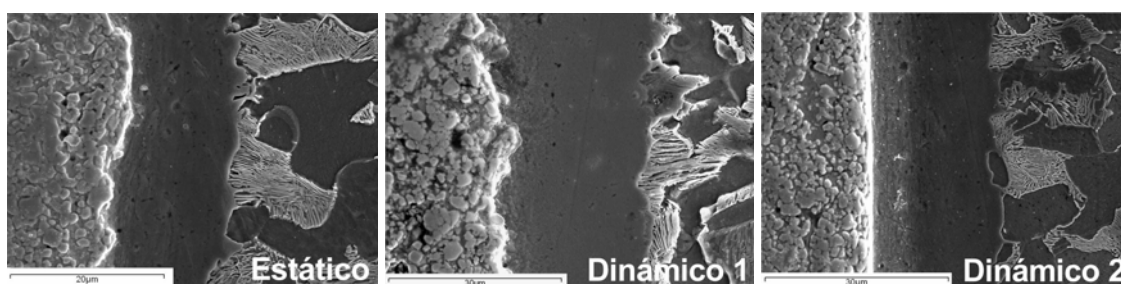


Figura 4.104. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura para el acero AISI 1045.

El estudio microestructural de las intercaras, en función de los ciclos llevados a cabo, muestra una mayor degradación de la capa de WC-Co proyectado mediante HVOF, cuando los ciclos de soldadura aplicados son estáticos. Esta degradación es aparentemente menor en los ciclos en los que se aplica una precarga inicial, en los cuales la zona adyacente a la intercara con el intermediario de soldadura aparece más compactada, debido probablemente a la precarga inicial. Este hecho puede tener efectos contrapuestos en cuanto a las propiedades mecánicas de la unión, puesto que una densificación de la capa proyectada es beneficioso en cuanto a sus propiedades mecánicas, sin embargo puede ser perjudicial para la difusión de elementos hacia el intermediario, lo que podría disminuir la resistencia de la unión.

Por otro lado, en el acero, se observa que la aplicación de los ciclos dinámicos genera un tamaño de grano menor que cuando se aplica un ciclo estático (Figura 4.105). Debido a la microestructura ferrítico-perlítica de este acero, este efecto se puede apreciar mejor que en los otros dos aceros estudiados.

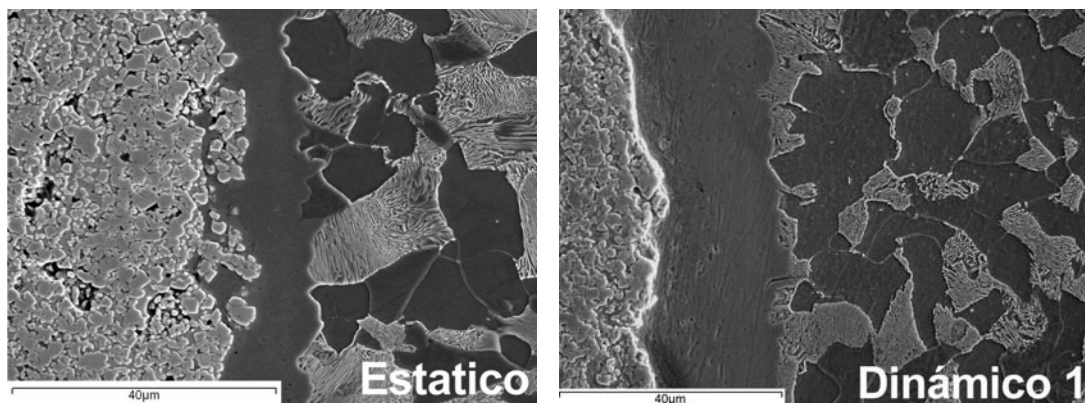


Figura 4.105. Efecto de los ciclos de soldadura por difusión dinámicos en el tamaño de grano del acero AISI 1045.

El menor tamaño de grano, se debe tanto a los ciclos de carga y descarga como al tamaño inicial de grano [209]. M. Menéndez encuentra este efecto de afino de grano debido a soldadura por difusión dinámica en uniones realizadas entre hierro Armco y acero AISI 1045 [136].

Teniendo en cuenta que los procesos que ocurren durante el proceso de soldadura por difusión dinámica llevado a cabo, donde la carga aplicada es siempre menor que el límite elástico del material y que el ciclo de carga-descarga impuesto no conlleva en



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

ningún caso la descarga completa, los procesos de deformación sólo se producen a nivel microscópico y son complicados de evaluar.

Imbert y Mcqueen [210] reportan que la recrystalización parcial ocurre en los aceros para herramientas en unos pocos segundos. Existe una recrystalización dinámica durante o inmediatamente después de la deformación, debido al aumento de la densidad de sitios heterogéneos de nucleación, así pues la transformación perlítica ocurre antes y a mayores temperaturas que en los casos en que no existen procesos de deformación plástica.

Además de la recrystalización, la deformación induce una alta densidad de dislocaciones, subestructuras, maclas y bandas de deformación, incrementando así el número de defectos que sirven como puntos de nucleación de la perlita. Además, el tamaño de los nódulos de perlita obtenidos después de la transformación de la austenita deformada es apreciablemente más fino que aquellos que provienen de la transformación de una perlita sin deformar [210-215].

Analizando los procesos de difusión ocurridos en la intercara de soldadura mediante mapas de rayos X (Figuras 4.106 y 4.107) se puede apreciar como se ha producido la interdifusión de los elementos de aleación de los materiales base a través del intermediario de soldadura, así como la del intermediario de soldadura en los materiales base. Se muestra solamente el análisis realizado de la intercara soldada mediante el ciclo dinámico 1, puesto que las diferencias observadas con respecto a la difusión de elementos entre los dos ciclos dinámicos (con precarga y sin precarga inicial) son prácticamente inapreciables.

Para ambos ciclos, estático y dinámico, la difusión del Fe hacia el WC-Co y del Ni hacia ambos lados, es el efecto más evidente.

El Ni penetra en la estructura de la capa proyectada desplazando al Co que conforma el binder. Cuando difunde hacia el lado del acero, se produce una zona de reacción en la que el Ni entra a formar parte de una solución sólida con el acero AISI 1045 y estabilizando la fase austenítica. Sin embargo, en este caso, la interfase de reacción generada en los ensayos previos de soldadura por difusión a vacío, estudiada para el acero AISI O2, punto 4.2, no se aprecia.

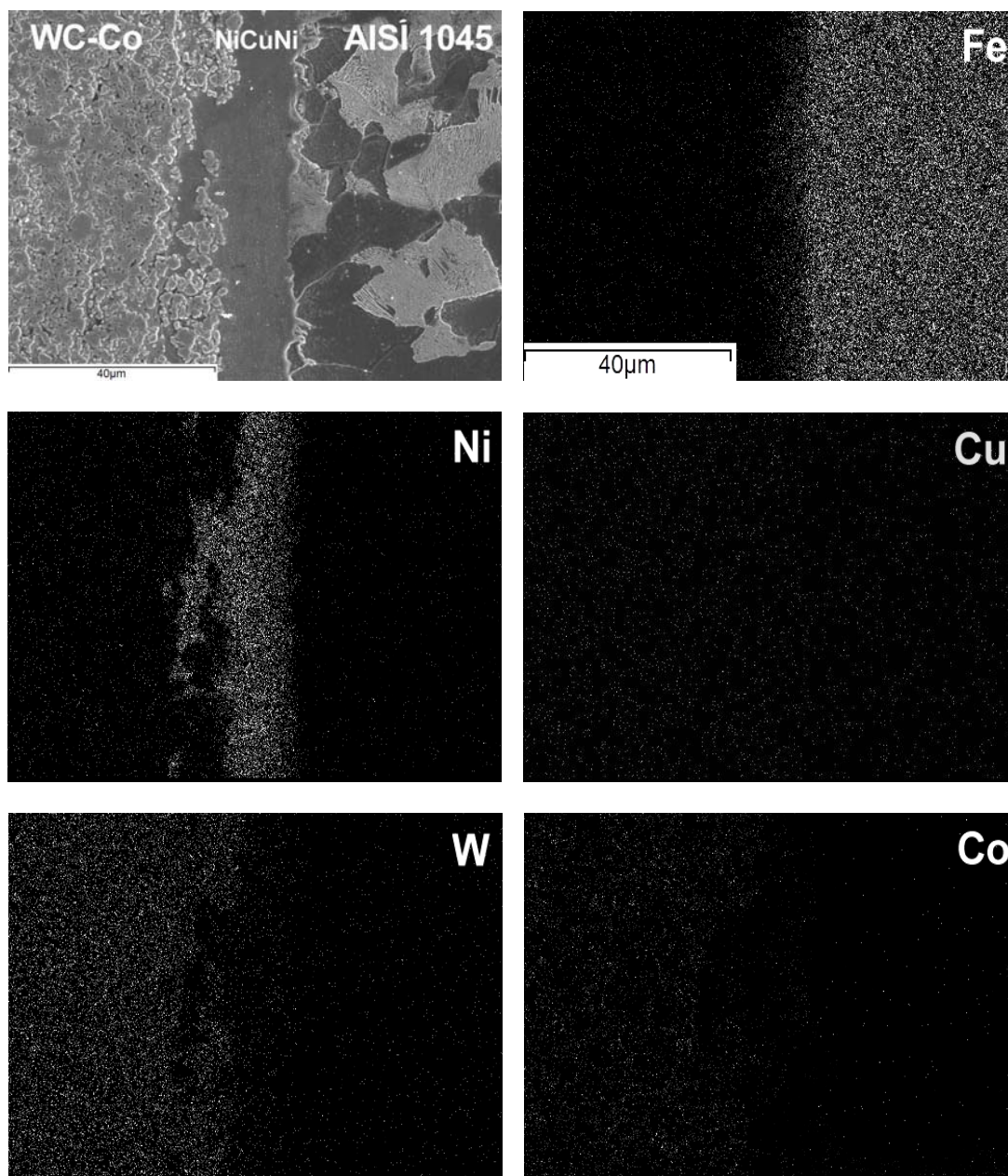


Figura 4.106. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI 1045 obtenida mediante ciclo de soldadura estático.

En el caso del ciclo estático se puede observar una difusión uniforme de los elementos de aleación. El Cu, en este caso, ha difundido formando una solución sólida con el Ni, por lo que debido a su pequeña proporción respecto al resto de elementos se puede confundir con el ruido de fondo.

Sin embargo, en el análisis de la intercara soldada con ciclos dinámicos, se puede comprobar que la difusión del Cu, en este caso no ha sido total, apareciendo una fina zona rica en este elemento.

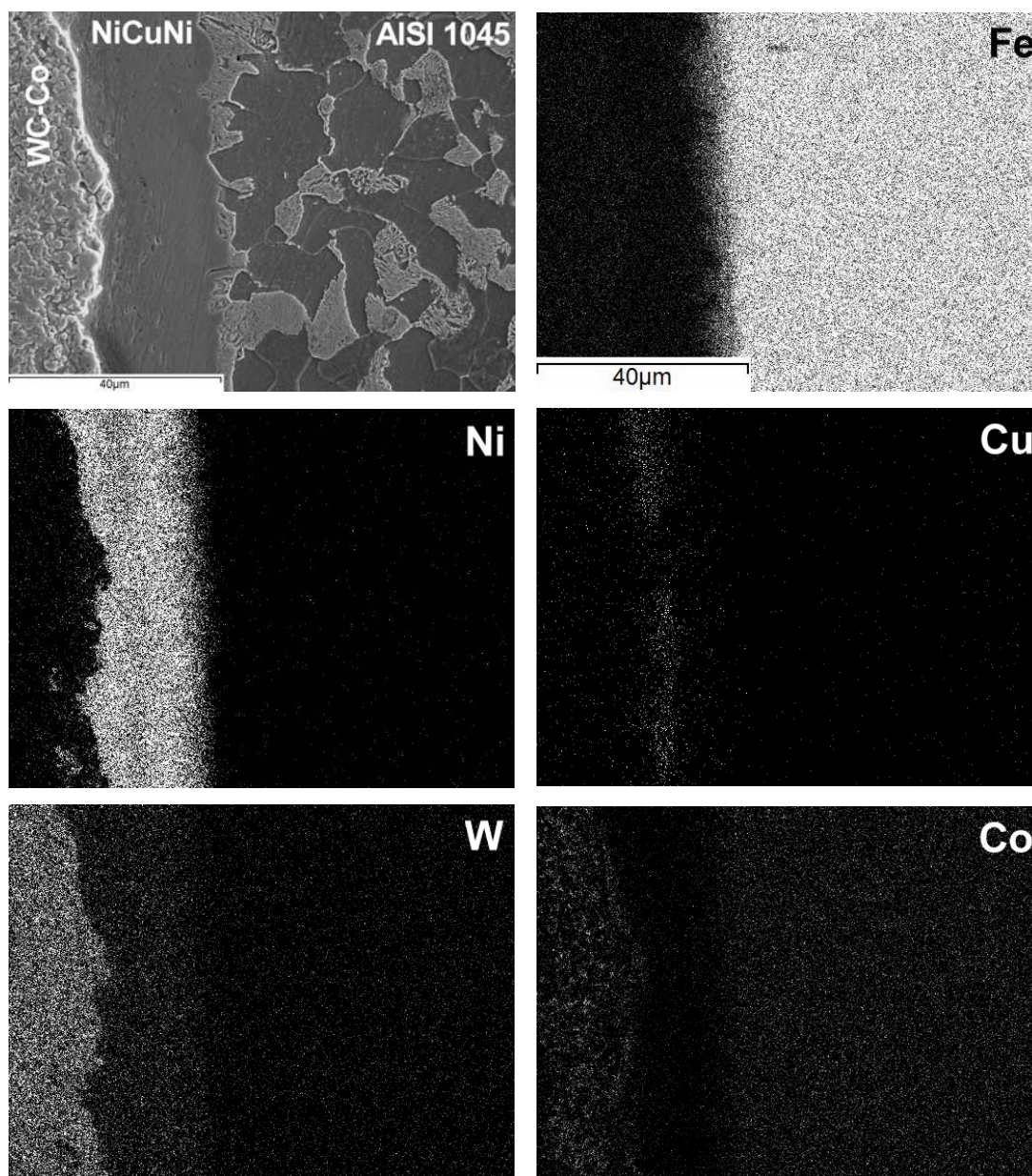


Figura 4.107. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI 1045 obtenida mediante ciclo de soldadura dinámico 1.

En el caso de la difusión del Co de la capa proyectada, también aparecen variaciones respecto al ciclo estático. Debido a la menor degradación de la capa, el Co difunde unas pocas micras dentro del intermediario creando una zona de difusión mucho más marcada que en el caso del ciclo estático.

Al realizar un análisis EDX puntual a través de la intercara de soldadura, se puede apreciar de forma más clara como se produce la difusión de los elementos principales a través de la intercara de soldadura (Figura 4.108). En el perfil no aparece el Cu debido a

que, en todos los casos, la zona con mayor proporción de este elemento muestra cantidades entre el 1 % y el 3 % en peso.

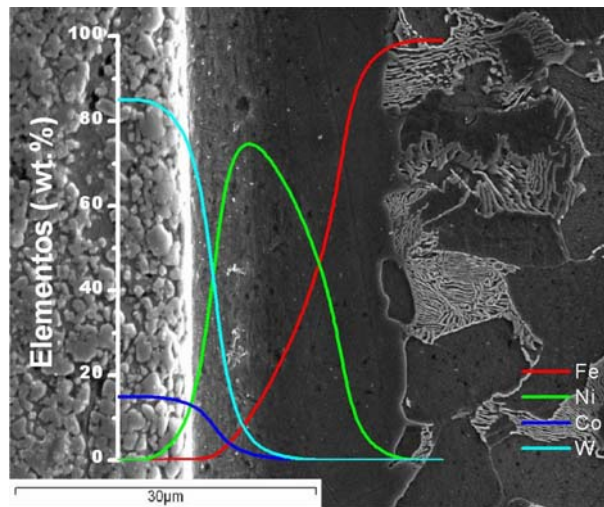


Figura 4.108. Perfil de difusión de los elementos principales a través de la intercara de soldadura para el acero WC-Co/NiCuNi/AISI 1045.

En todos los casos, en la intercara del intermediario NiCuNi con el acero, donde se genera una zona de difusión rica en Ni y Fe, se produce la nucleación de las láminas de cementita que componen la perlita (Figura 4.109).

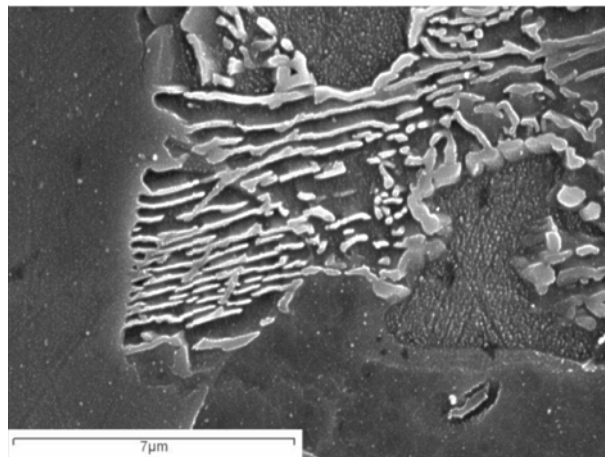


Figura 4.109. Imagen de la nucleación de las láminas de cementita a partir de la intercara del intermediario de soldadura NiCuNi con el acero AISI 1045.

▪ *Intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero AISI 02*

Las uniones obtenidas con los tres tipos de ciclos de soldadura por difusión, para este acero, (Figura 4.110) muestran una perfecta continuidad a lo largo de toda la unión.

Comparando las intercara obtenidas en los ensayos estáticos y dinámicos, se pueden observar variaciones microestructurales entre los diferentes tipos de ciclos realizados.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

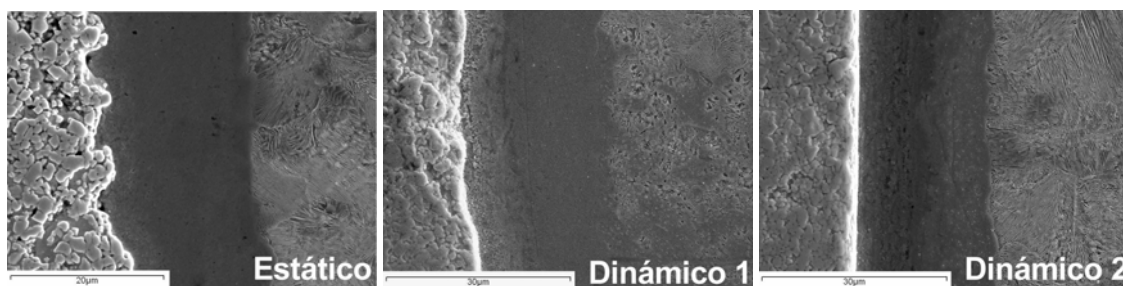


Figura 4.110. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI O2.

Se obtiene una mayor degradación de la capa proyectada cuando la unión se realiza con el ciclo estático, al igual que ocurría en las uniones realizadas con el acero AISI 1045. Sin embargo, en este caso se obtiene, aparentemente, una mayor densificación de la capa proyectada con el ciclo dinámico 1, sin precarga inicial. Este hecho podría ser debido a que este tipo de acero, es un acero indeformable para herramientas, y como se ha comprobado en los ensayos mecánicos de deformación con la temperatura, su estabilidad con la temperatura es mayor y este efecto podría provocar una cierta resistencia a los ciclos de carga mayor que el acero AISI 1045, provocando una cierta compactación de la capa de WC-Co proyectada.

La variación del tamaño de grano generado en los diferentes ciclos es inapreciable debido a la fina estructura de la perlita obtenida para todos los ciclos (Figura 4.111).

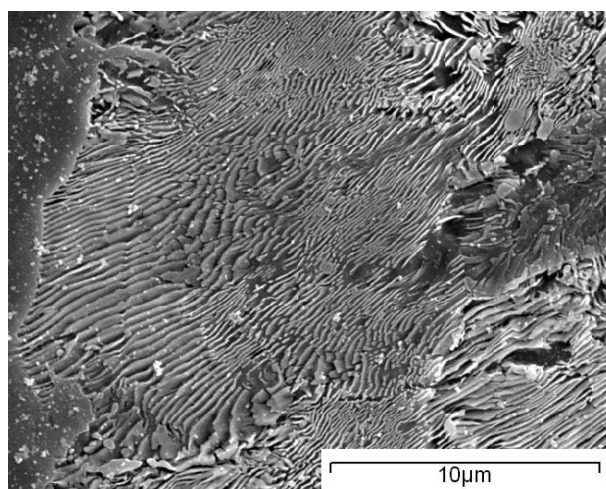


Figura 4.111. Perlita laminar obtenida tras los ciclos de soldadura por difusión en horno de inducción para el acero AISI O2.

Esta separación interlaminar tan pequeña, confiere al material una mayor dureza, aunque mantenga la estructura de equilibrio. Comparando la microestructura obtenida de los ciclos de soldadura por difusión en horno de inducción, con las obtenidas de los tratamientos térmicos realizados (apartado 4.1.1), se aprecia que la perlita obtenida

después de un tratamiento de recocido a la misma temperatura es más grosera y con una mayor distancia interlaminar (Figura 4.16).

El efecto de los ciclos de presión, ya comentado anteriormente, produce la nucleación de la perlita a temperaturas mayores que cuando no se aplica presión. Durante el proceso de soldadura por difusión en horno de inducción, las transformaciones se ven aceleradas, y aunque el enfriamiento se produce de forma muy rápida hasta los 600 °C, se produce una microestructura completamente perlítica, sin presencia de carburos de tamaño visible precipitados en ella.

Comparando la microestructura del acero que se ha generado en los ensayos en horno de inducción, tanto con ciclos estáticos como con ciclos dinámicos, en los que el tiempo total del proceso hasta enfriamiento a temperatura ambiente es de una hora máximo, en la microestructura originada bajo los ensayos de soldadura por difusión efectuados a vacío donde, para una temperatura de 850 °C, el tiempo de duración del proceso es de unas 6 horas (apartado 4.2), se puede distinguir notablemente las variaciones en cuanto a parámetros tales como tiempo de soldadura (duración de la isoterma), velocidad de enfriamiento, y variación en cuanto a magnitud y tipo de carga aplicada en la microestructura de la perlita. En los ensayos realizados a vacío la estructura perlítica se muestra más definida, las láminas de cementita adquieren un mayor grosor creciendo a mayores distancias, así como se aprecia claramente la cementita proeutectoide en límite de grano (Figura 4.112).

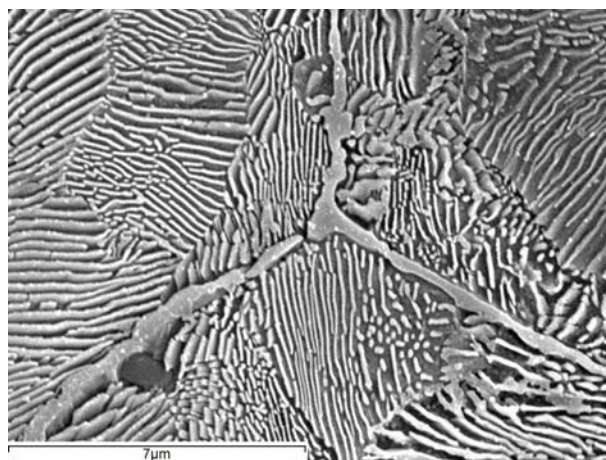


Figura 4.112. Perlita laminar generada en el acero AISI O2 tras los ciclos de soldadura por difusión convencional a vacío a 850 °C y 45 minutos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Atendiendo a los procesos difusivos a través de la intercara de soldadura para el ciclo estático, los cuales son activados tanto térmica como mecánicamente, se observa la difusión de los elementos de aleación del acero a través del intermediario, hasta el recubrimiento (Figura 4.113).

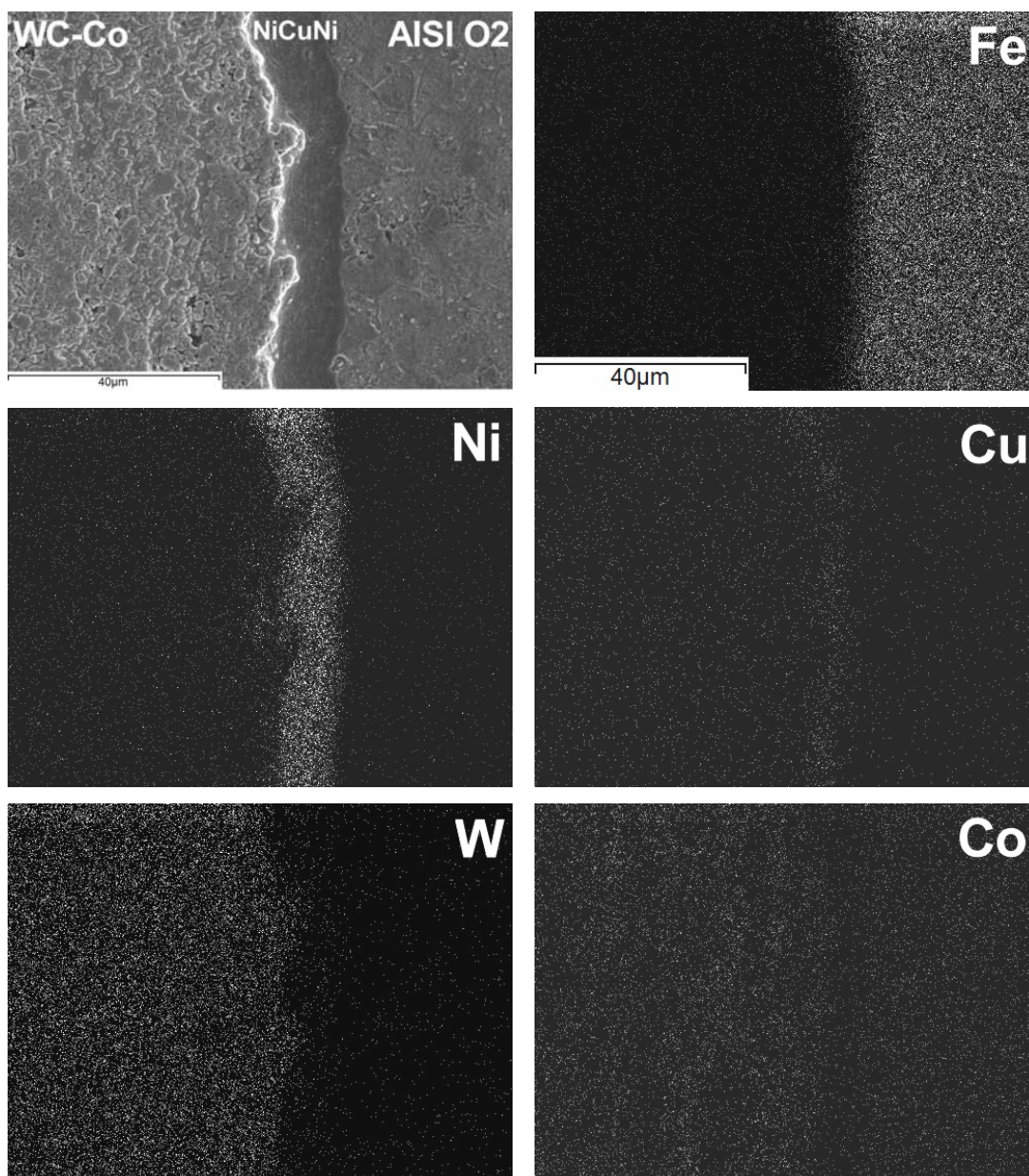


Figura 4.113. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 obtenida mediante ciclo de soldadura estático.

El perfil de difusión de elementos, realizado mediante análisis EDX puntuales en diferentes zonas de la intercara de soldadura (Figura 4.114) muestra como el Fe ha difundido a través de la intercara hasta llegar a la capa proyectada de WC-Co, introduciéndose en su estructura.

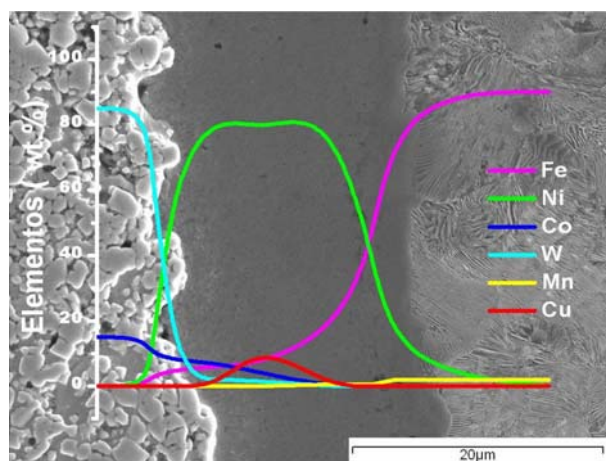


Figura 4.114. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 para el ciclo estático.

Este hecho puede ser perjudicial para tenacidad de la intercara de soldadura, pues introduce un cierto grado de fragilidad, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los distintos materiales. Este comportamiento es observado también para el caso del ciclo dinámico 2. Sin embargo, en el ensayo dinámico 1 no se detectan elementos de aleación del acero en las inmediaciones de la capa de proyección (Figura 4.115).

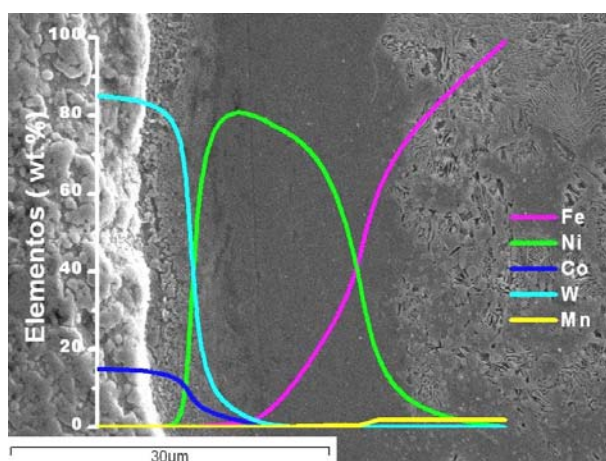


Figura 4.115. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 para el ciclo dinámico 1.

En algunas muestras soldadas mediante el ciclo dinámico 1, se encuentra una zona de reacción compuesta mayoritariamente por Ni y Fe, que se extiende hacia el acero, similar a la encontrada en los ensayos por difusión a vacío. Esta zona se aprecia claramente en los mapas de rayos X realizados mostrados en la Figura 4.116.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

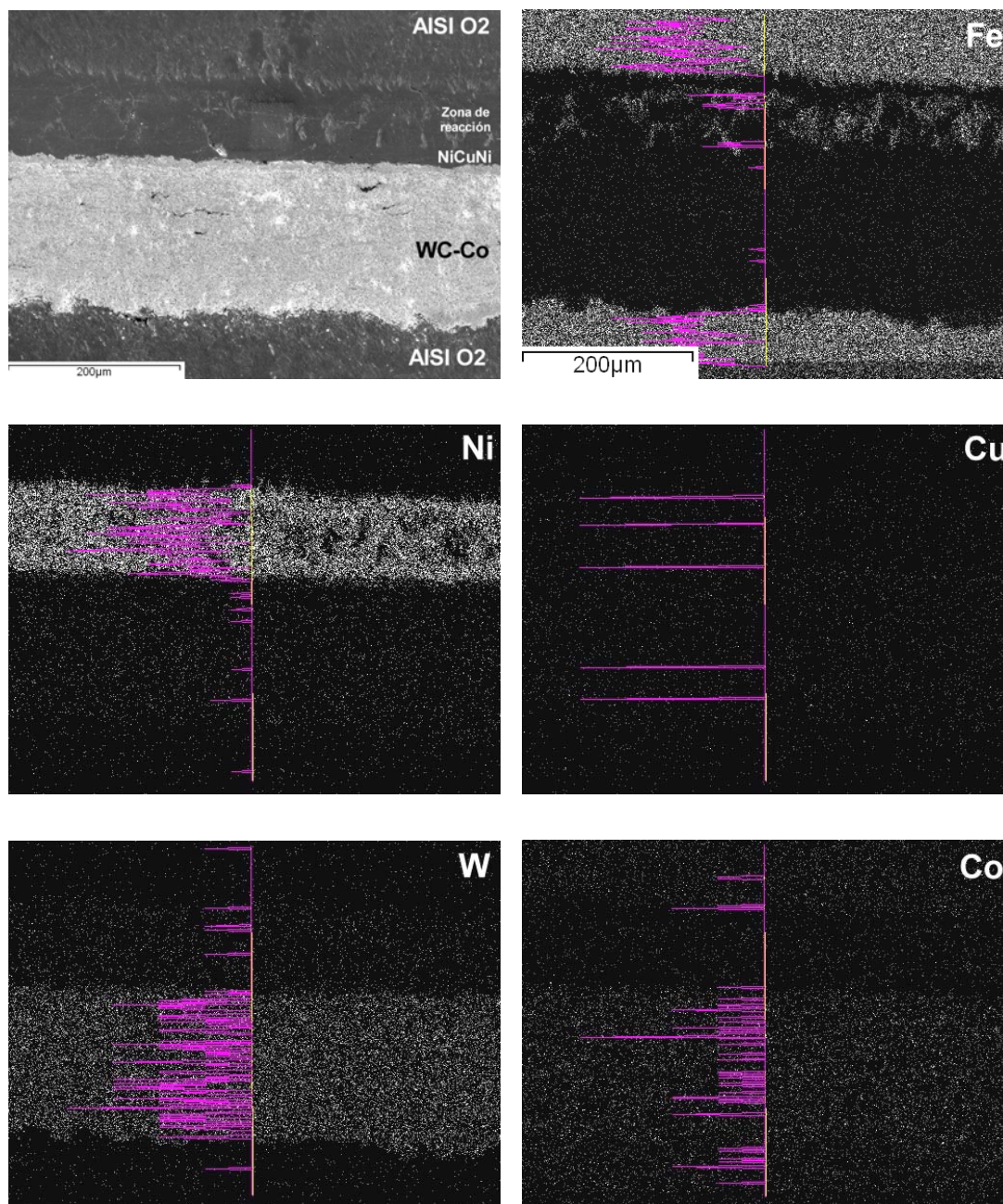


Figura 4.116. Mapa de rayos X de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI O2 obtenida mediante ciclo de soldadura dinámico 1.

La difusión del Fe dentro de la zona de reacción, en este caso, provoca la formación de lagunas de perlita en algunas zonas del interior de la zona de reacción del intermediario con el acero (Figura 4.117). Este hecho se debe a que durante los procesos de soldadura realizados, mediante ciclos de carga y descarga, se favorece la difusión del carbono se generado por a la descomposición del WC, hacia el lado del acero. La difusión de este elemento es muy rápida al aplicar este tipo de ciclos [136], así al llegar a la zona de reacción aumenta el contenido en carbono de esta zona y se produce la reacción eutectoide, durante el enfriamiento, dando lugar a lagunas de perlita en las zonas donde

el contenido en carbono es lo suficientemente alto. Ya se ha comentado anteriormente que las transformaciones de fase en aceros de composición cercana a la eutectoide se ven aceleradas mediante tratamientos termo-mecánicos [217].

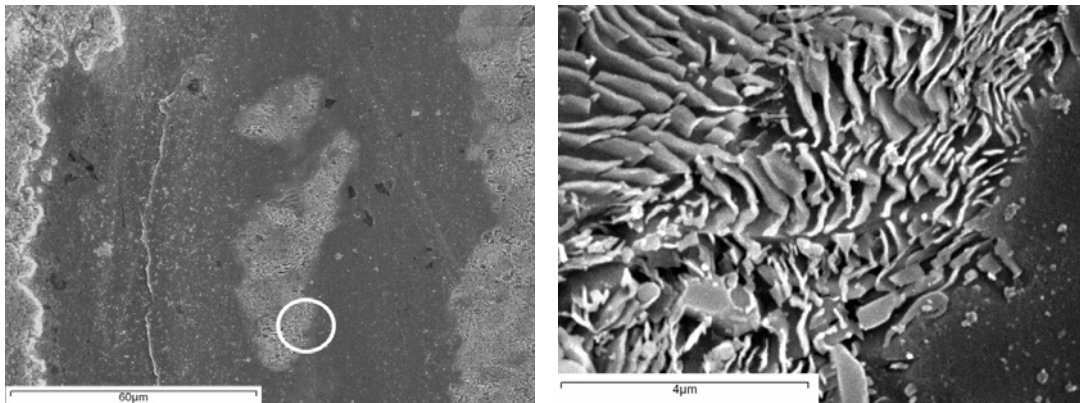


Figura 4.117. Lagunas de perlita generadas en la zona de reacción de la intercara de soldadura del acero AISI O2 soldada mediante el ciclo dinámico 1 y detalle de la zona marcada.

Así pues, para todos los ciclos llevados a cabo con este acero, se observa la perfecta continuidad en la intercara del intermediario con el acero, así como la formación de una zona de reacción en la intercara con el WC-Co. Para todos los casos, los fenómenos difusivos de mayor importancia tienen lugar para el caso del W, Co, Ni y Fe. El WC se descompone durante el ciclo de soldadura y el W difunde unas pocas micras a través de la intercara WC-Co/NiCuNi. El Co del binder difunde del mismo modo, hacia el acero. Por otro lado, el Fe difunde desde el acero hasta la intercara WC-Co/NiCuNi. Debido a la difusión de los elementos de aleación a través del intermediario de soldadura (NiCuNi) se produce, en esta zona, la formación de una solución sólida compleja (Fe, Ni, Co, W) de composición química variable en función de la distancia analizada.

▪ *Intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero AISI D2*

Antes de comentar los resultados obtenidos para este acero, es conveniente recordar su composición química. Este acero indeformable para herramientas, alto en carbono (1.55 %C) y cromo (11.64 %Cr) y que tiene vanadio (0.95% V) y molibdeno (0.76 %Mo) como aleantes mayoritarios, es un acero de baja maquinabilidad y soldabilidad debido a su composición y microestructura, la cual se compone de carburos $M_{23}C_6$, M_7C_3 y MC (M=Fe, Cr, V, Mo) [218].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se puede comprobar en la Figura 4.118, las intercaras de soldadura obtenidas para este acero son continuas y libres de defectos.

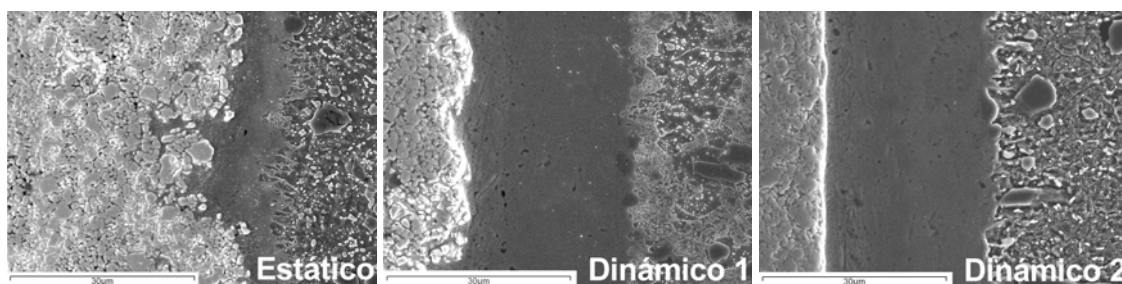


Figura 4.118. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI D2.

En este caso, también se produce un mayor grado de degradación del recubrimiento, debido a la interdifusión con los elementos de aleación del intermediario y del acero, cuando son llevados a cabo ensayos estáticos.

Los análisis EDX puntuales en la intercara de soldadura del ensayo estático mostrados en la Figura 4.119, revelan que se ha producido la difusión del Fe hasta el interior de la capa de WC-Co proyectada (Figura 4.119 (a)).

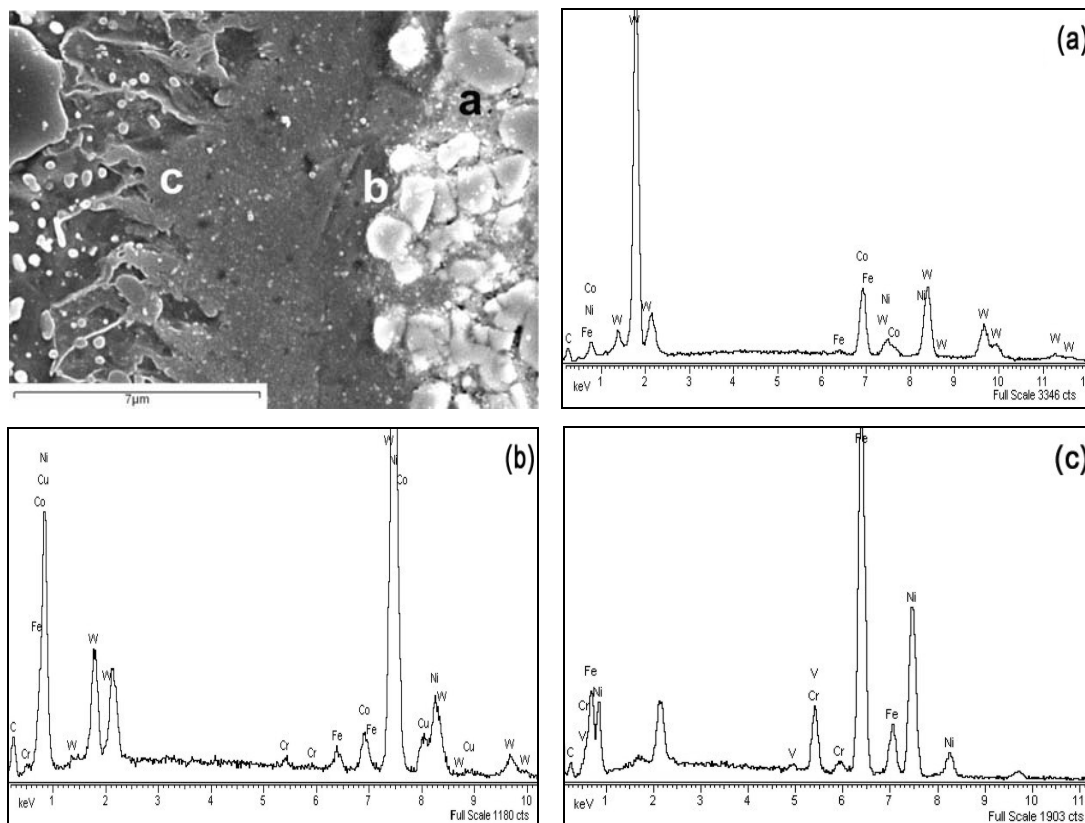


Figura 4.119. Intercaras de soldadura obtenidas mediante los diferentes ciclos de soldadura en horno de inducción para el acero AISI D2.

Se aprecia también la distancia difundida por el Cr, el cual llega hasta las proximidades de la capa de proyección (Figura 4.119 (b)), aunque no se detecta en su interior. Dado el carácter carburígeno de este elemento y la cantidad de carbono encontrada, podría pensarse que se fueran a formar carburos en esta zona, sin embargo no se han detectado carburos de cromo en ella, así que dada la presencia de Cu, cuya función en el intermediario es la disolución de cromo, se induce que permanece disuelto en solución sólida con el resto de elementos de la zona de reacción próxima al WC-Co.

Además, se observa una gran difusión a través de los límites de grano (Figura 4.120), del Ni del intermediario hacia el acero, así como de los carburos del acero al intermediario. Esta difusión del Ni por límite de grano produce la recristalización de cementita en límite de grano durante el proceso de soldadura. Este efecto es mucho menor en el caso de los ciclos dinámicos (Figura 4.115 (b)).

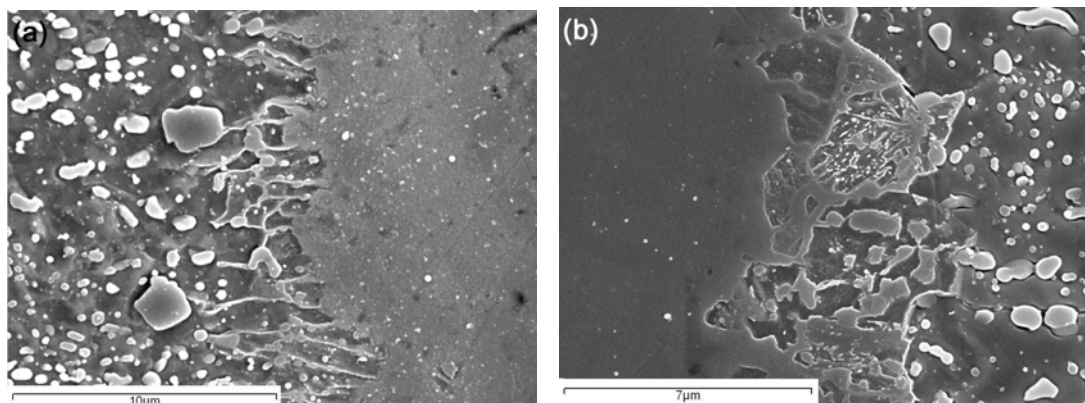


Figura 4.120. Efecto de la difusión de Ni por límite de grano en los ciclos (a) estático y (b) dinámico.

La difusión del Ni hacia el acero, así como de los elementos del acero hacia el intermediario resultan en la unión por difusión de los carburos con el interlayer, como puede verse en la Figura 4.121.

Esta unión por difusión ocurre para todos los ciclos de soldadura realizados, tanto estáticos como dinámicos, así como también se ha visto anteriormente en la caracterización de las intercaras de proyección de este mismo apartado.

En el caso de los ciclos dinámicos, tanto en el ciclo sin precarga (dinámico 1) con en el ciclo con precarga inicial (dinámico 2), la difusión de los elementos de aleación hacia las diferentes intercaras es menor.

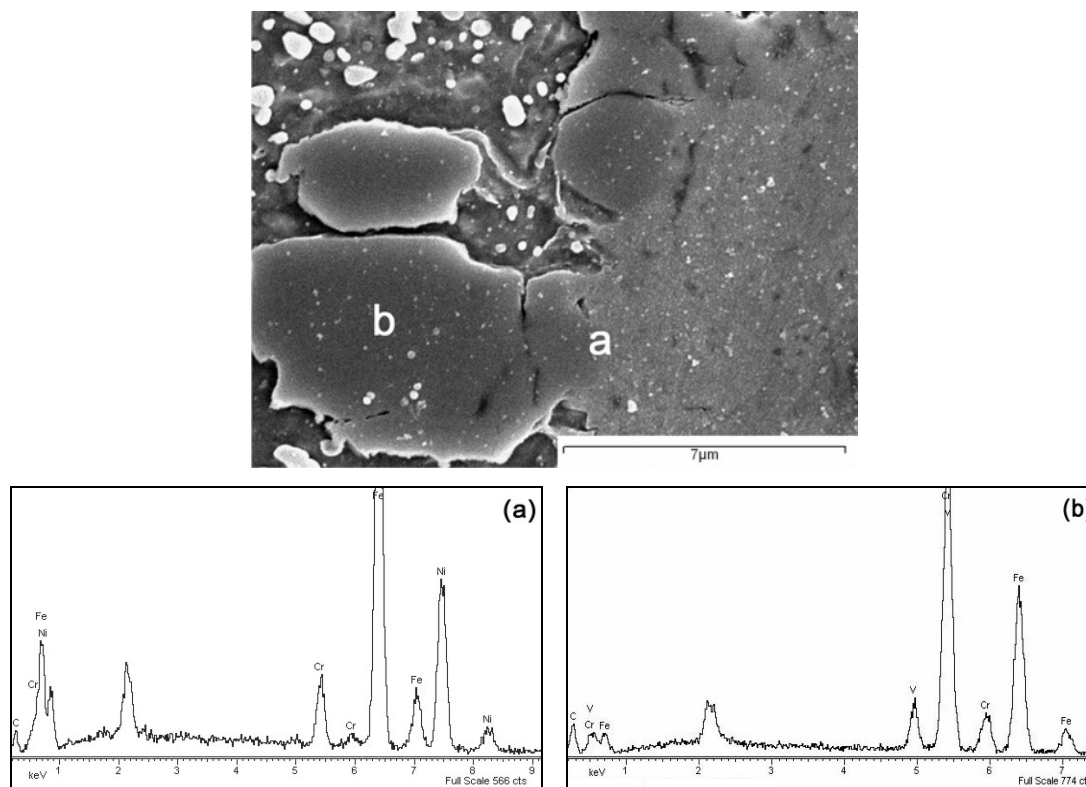


Figura 4.121. Unión por difusión de los carburos de propios del acero AISI D2 y el intermediario de soldadura NiCuNi.

El Fe no se detecta dentro del recubrimiento proyectado. La distancia recorrida por el Cr también es menor en este caso como se puede ver la Figura 4.122, en la cual se muestran los análisis EDX puntuales realizados en diferentes puntos de la intercara de soldadura para el ciclo dinámico 2. Los análisis obtenidos en el ciclo dinámico sin precarga inicial no presentan variaciones apreciables respecto a al ciclo con precarga (dinámico 2).

La menor distancia de difusión que tiene lugar en los ciclos dinámicos, se debe a la aplicación de ciclos de carga y descarga durante el proceso. Ya se ha comentado anteriormente que la aplicación de una carga durante la temperatura de austenización seguida de un enfriamiento rápido, produce una mayor nucleación de defectos en la estructura interna del material los cuales aumentan la difusividad por límite de grano y con ello la recrystalización [218]. Al aplicar ciclos de carga y descarga, se acelera la nucleación de defectos, sin embargo, la difusión de elementos sustitucionales a través de límite de grano se ve ralentizada con respecto a la aplicación de la carga de forma estática. Es de suponer, que la microdeformación inducida promueve la nucleación de defectos de forma que se produzca la recrystalización de la estructura a costa de la

difusión de elementos sustitucionales a través de límite de grano. M. Menéndez reporta que la difusión es promovida y acelerada por los ciclos de carga y descarga en un primer momento, para luego no ser dependiente del tiempo de soldadura [136].

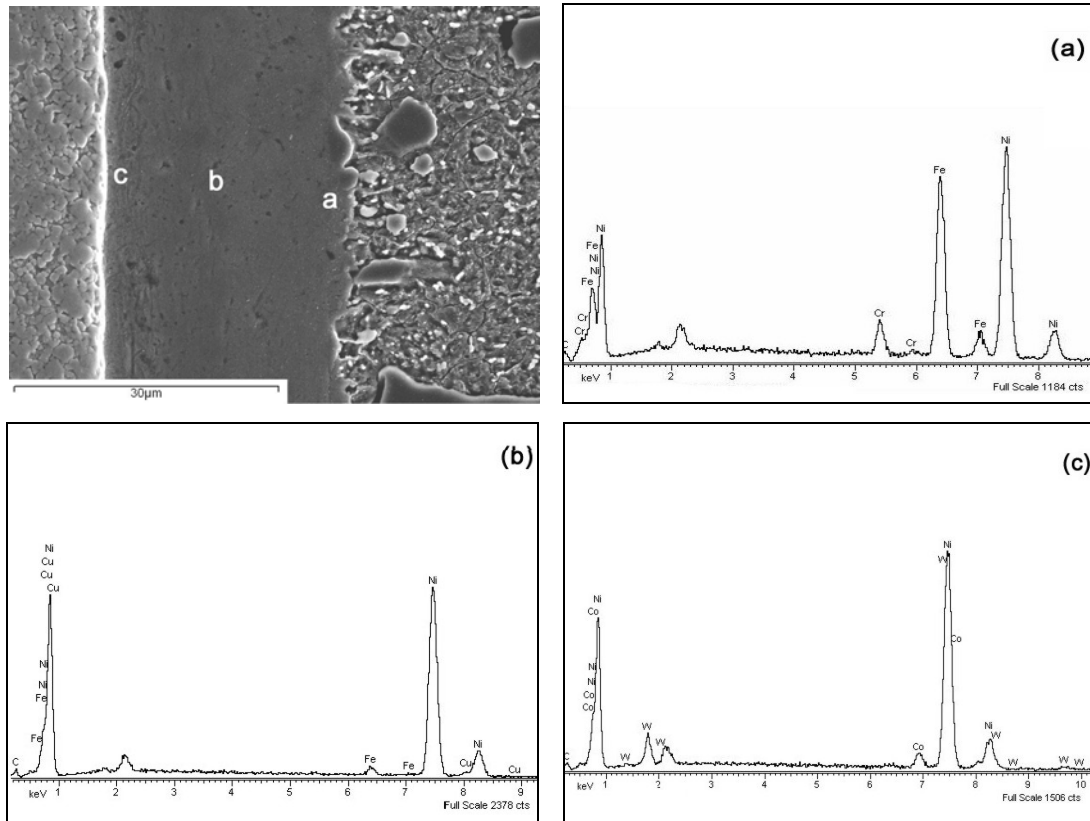


Figura 4.122. Análisis EDX puntuales en la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI D2.

El perfil de difusión para este acero se muestra en la Figura 4.123, donde se muestra cuantitativamente la distancia recorrida por cada uno de los elementos mayoritarios de ambos materiales.

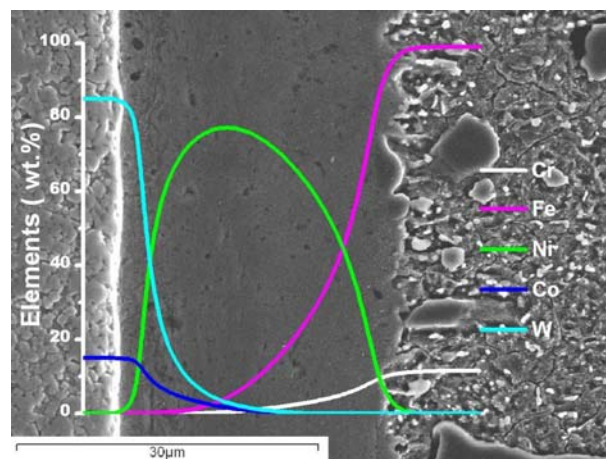


Figura 4.123. Perfil de difusión a través de la intercara de soldadura para el ciclo dinámico 1.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En estos ciclos también se ha producido la unión del intermediario con los carburos propios del acero y la composición de éstos varía de la misma manera que en los ciclos estáticos.

Debido a los procesos de precipitación que se producen en la intercara de soldadura se generan carburos de muy pequeño tamaño, los cuales aparecen alineados siguiendo los límites de grano, por los que han tenido lugar de forma preferente los procesos difusivos (Figura 4.124). Mediante los análisis se comprueba que los carburos alineados en límite de grano corresponden a cementita.

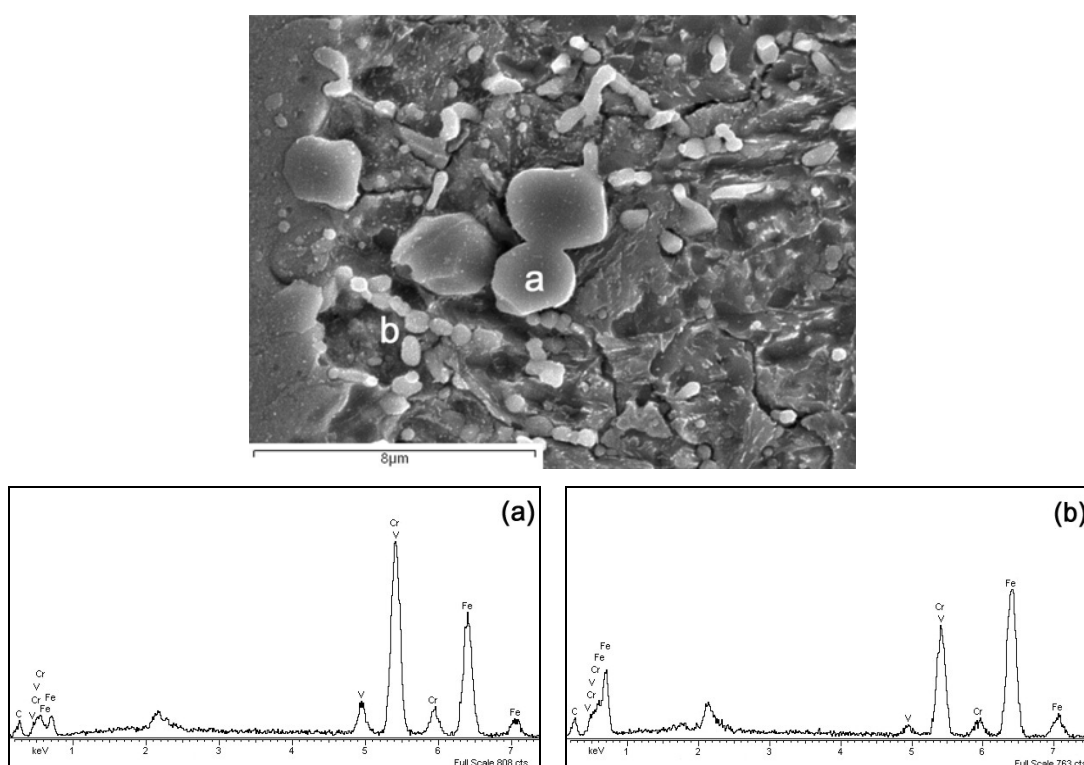


Figura 4.124. Análisis de los carburos originados cerca del intermediario durante el proceso de soldadura por difusión dinámica.

4.3.2.3 Caracterización Mecánica

Con el fin de evaluar la relación entre las propiedades mecánicas y los cambios microestructurales originados, en función del ciclo de soldadura, todas las uniones obtenidas mediante soldadura por difusión en horno de inducción fueron caracterizadas mecánicamente para determinar tanto su resistencia a tracción, como la resistencia del recubrimiento proyectado mediante HVOF.

Al igual que en el procedimiento de soldadura, y como se explicó en el apartado de procedimiento experimental (3.3.6 y 3.4.3) se siguieron las bases de la norma que evalúa la adherencia de recubrimientos proyectados mediante ensayos de tracción, norma ASTM C-633. La disposición de las muestras soldadas para el ensayo mecánico, es el mostrado en la Figura 4.125.



Figura 4.125. Disposición de las muestras soldadas en el ensayo mecánico de tracción.

Los resultados de los ensayos de tracción llevados a cabo posteriormente a la realización de las uniones, se muestran en las Figuras 4.126 a 4.128. Se puede observar como los valores de tensión máxima a rotura (UTS), obtenidos en los ensayos dinámicos de soldadura son mayores que los obtenidos en los ensayos de soldadura por difusión estática (convencional). Los valores de UTS obtenidos justifican las variaciones microestructurales observadas.

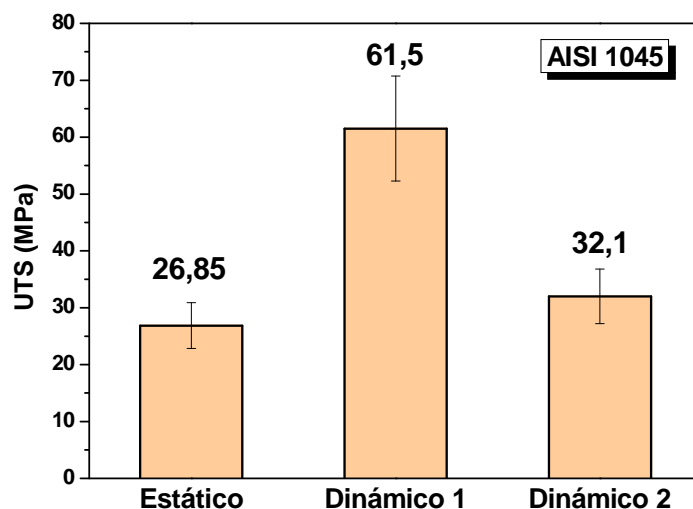


Figura 4.126. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción a para el acero AISI 1045.

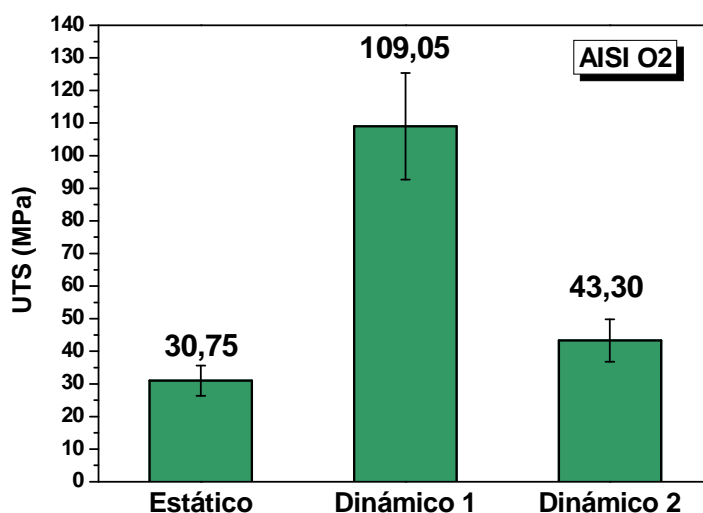


Figura 4.127. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción para el acero AISI O2.

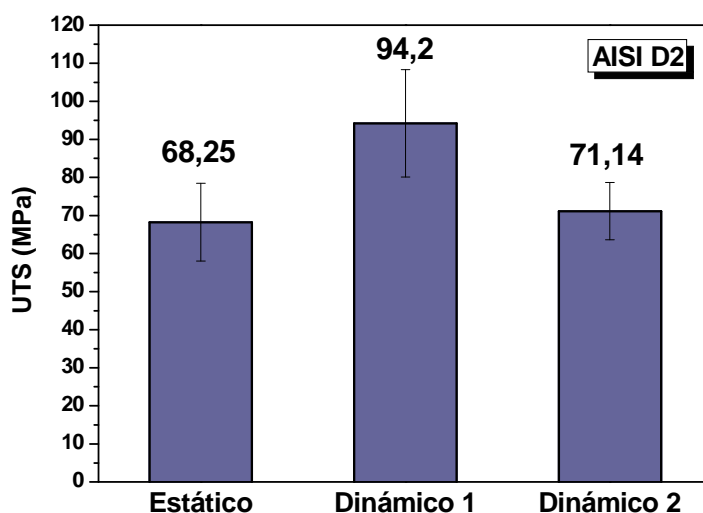


Figura 4.128. Valores de tensión máxima a rotura de las uniones realizadas en horno de inducción para el acero AISI D2.

Los ciclos de carga y descarga aplicados durante el proceso de soldadura por difusión dinámica favorecen los procesos de recristalización y por consiguiente los de difusión, y permiten obtener en la intercara de soldadura un menor tamaño de grano, lo que mejora las propiedades mecánicas.

Además, las tensiones internas, debidas al efecto de la presión y temperatura en el recubrimiento, son eliminadas casi por completo en todas las uniones obtenidas.

Los valores de tensión a tracción obtenidos mediante la utilización del ciclo dinámico 1, son sustancialmente superiores a los resultados obtenidos en los ensayos de adherencia,

utilizados usualmente para medir la resistencia mecánica de recubrimientos, y que para el mejor de los casos se obtienen del orden de 80 MPa, tensión máxima a tracción del adhesivo utilizado para este tipo de ensayos.

Sin embargo, los valores de resistencia mecánica obtenidos en las muestras soldadas con el ciclo dinámico 2 son muy inferiores a los valores esperados. Aunque el estudio microestructural muestra que se han obtenido intercaras de unión más homogéneas que para el resto de ensayos, cabe esperar una posible degradación de la capa proyectada debida al efecto de la elevada carga inicial aplicada.

En los recubrimientos proyectados existen defectos tales como óxidos y poros, los cuales pueden actuar como punto de nucleación de microgrietas. El avance de la grieta esta gobernado por las tensiones internas locales a tracción (denominadas tensiones internas), incluso aunque el campo de tensiones aplicado sea de tipo compresión-compresión. Cuando se aplica una carga excesiva a compresión se produce un campo de tensiones residuales en la punta de la grieta, que se alivia con el crecimiento de la misma [219]. Este fenómeno de nucleación y crecimiento de grieta, a partir de una “muesca” bajo carga cíclica a compresión, es también similar al comportamiento de las grietas no propagativas bajo condiciones de tensión cíclica [220].

El estudio de las secciones transversales de las muestras ensayadas demuestra que la rotura progresa, en todos los casos, a través de la capa proyectada, como se puede observar en la Figuras 4.129 a 4.131. Este hecho confirma los valores de resistencia obtenidos tras llevar a cabo los procesos de soldadura por difusión. La mejora de la adhesión de los recubrimientos obtenidos por HVOF mediante procesos termomecánicos resulta en la rotura cohesiva del recubrimiento.

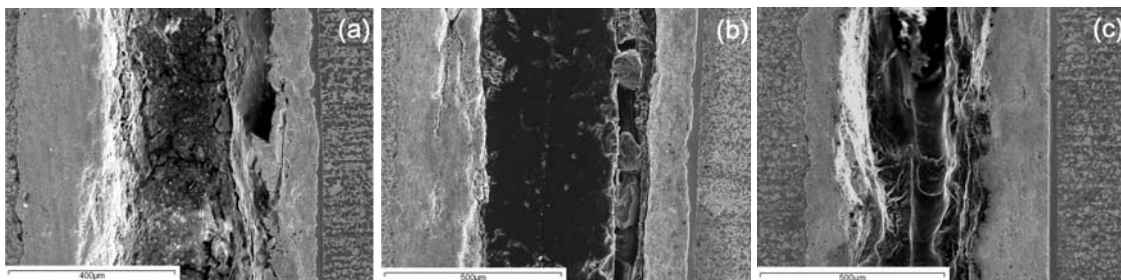


Figura 4.129. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI 1045.

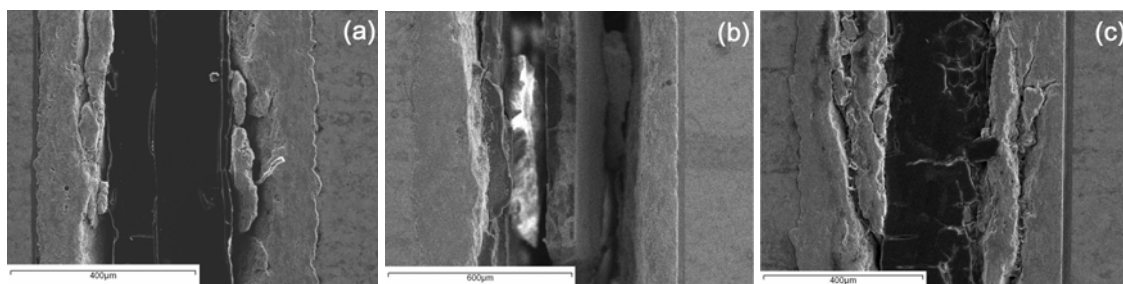


Figura 4.130. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI O2.

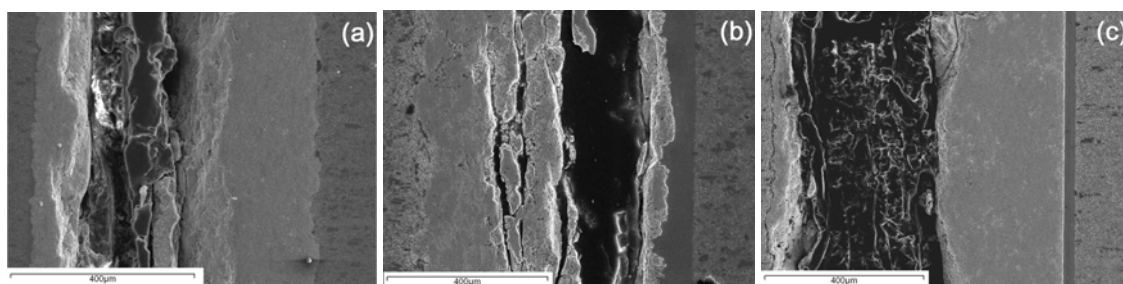


Figura 4.131. Sección transversal de la fractura obtenida de las uniones realizadas mediante ciclos de soldadura (a) estáticos, (b) dinámico 1 y (c) dinámico 2 en el acero AISI D2.

4.3.2.4 Estudio Fractográfico

El análisis fractográfico de las muestras, después de llevar a cabo los ensayos mecánicos revelan que los tipos de fallo y mecanismos de rotura que tienen lugar son dependientes del ciclo de soldadura, pero no del acero base utilizado, pues como se dijo con anterioridad la rotura se produce por la capa proyectada.

El estudio de las superficies de fractura muestra dos tipos diferentes de fallo. Para los ciclos de soldadura estático y dinámico 1, se observa un fallo de tipo mixto (adhesivo-cohesivo), mientras que para el ciclo dinámico 2 se obtiene un fallo de tipo totalmente cohesivo (Figura 4.132).

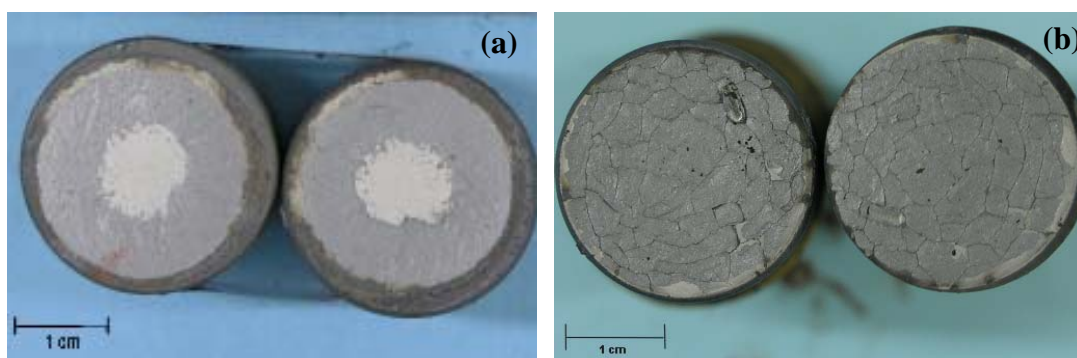


Figura 4.132. Imagen de la superficie de fractura (a) fallo adhesivo-cohesivo (b) fallo cohesivo.

En todos los casos, la fractura tiene lugar mediante mecanismos de delaminación de la capa proyectada, a través de las diferentes láminas que constituyen el recubrimiento (splats) (Figura 4.133). En esta estructura laminar las diferentes láminas (splats) no quedan totalmente adheridas entre sí, dejando poros entre ellas. Esta falta de adherencia, junto con la formación de fases secundarias intrínsecas al proceso de proyección térmica, es la causante de la fragilidad de estos recubrimientos.

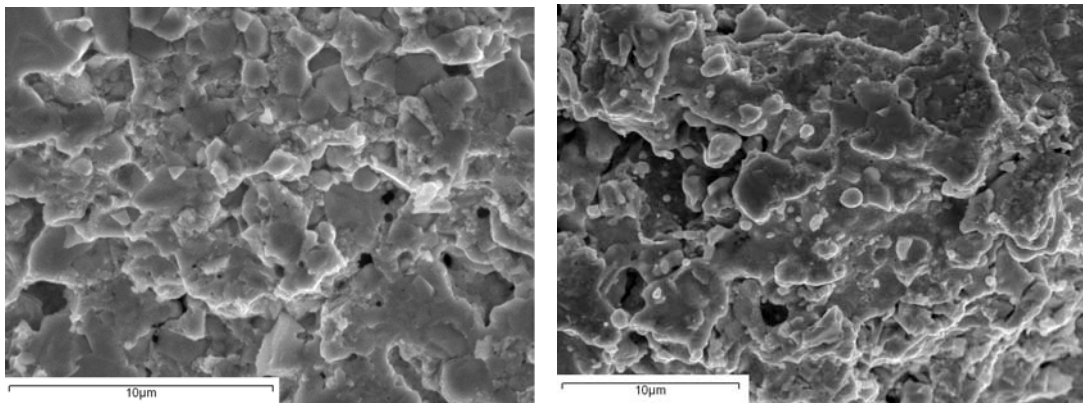


Figura 4.133. Imágenes de la superficie de fractura. Mecanismo de delaminación.

La porosidad y los óxidos existentes entre las partículas de WC actúan como sitios preferentes de nucleación de grietas, que se propagan paralelas al recubrimiento, a través de las intercaras de las diferentes partículas (splats), produciendo la separación de dichas partículas y originando la rotura del recubrimiento.

En los casos en que la fractura tiene lugar, tanto por la capa proyectada, como a través del intermediario de soldadura, se observan zonas de fractura dúctil (Figura 4.134).

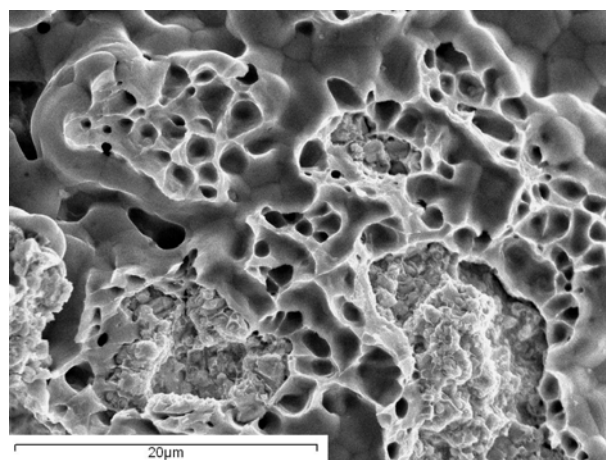


Figura 4.134. Zona mixta de delaminación y fractura dúctil por coalescencia de microcavidades.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las zonas donde el mecanismo de fractura tiene lugar a través del intermediario aparecen zonas de fractura dúctil, en las cuales el mecanismo de fractura es por coalescencia de microcavidades asociados a pequeños precipitados (Figura 4.135).

El tipo de fallo encontrado en la muestra sometida al ciclo dinámico 2 (fallo cohesivo), explica los valores de resistencia mecánica obtenidos. Para este caso, se observa que la fractura se produce, aproximadamente, en el centro de la capa proyectada. Se observa, asimismo, la distribución radial de la fractura, la cual comienza en los bordes de la probeta, donde se concentra el mayor número de defectos, propagándose hacia el centro de la misma, paralelamente a la superficie.

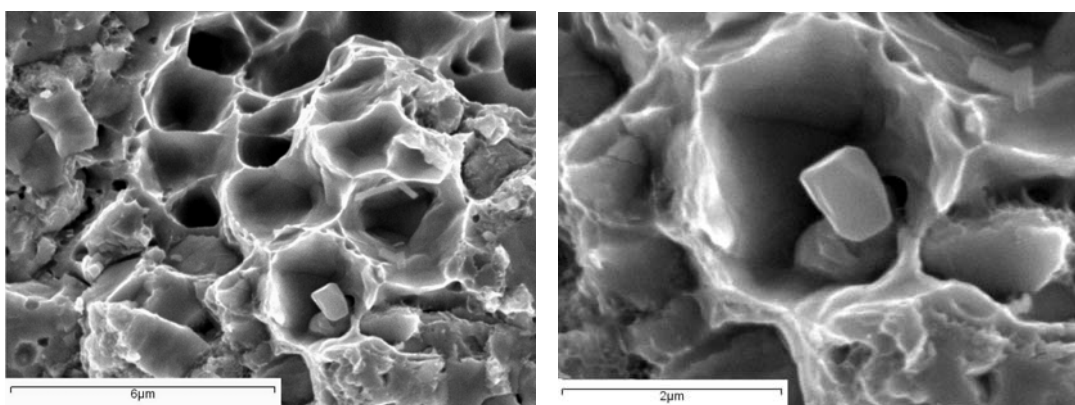


Figura 4.135. Fractura dúctil por coalescencia de microcavidades asociadas a precipitados.

Este hecho confirma que se ha producido la fragilización de la capa proyectada durante el ciclo termo-mecánico utilizado. La acumulación de tensiones residuales, en el centro de la capa proyectada, disminuye la resistencia a tracción del recubrimiento y provoca el fallo prematuro de éste.



4.4 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Los resultados de los estudios electroquímicos realizados en el Instituto de Química de la Universidade Estadual Paulista (Brasil) bajo la supervisión del Profesor Vicente Assis Benedetti se exponen en los siguientes apartados.

El estudio se realizó en las muestras soldadas mediante soldadura por difusión dinámica ya explicadas en el apartado anterior (4.3). El ciclo utilizado para estas muestras se ha denominado “dinámico 1” es decir, sin aplicación de carga inicial.

Para el posterior estudio electroquímico con microceldas, se escogieron las uniones realizadas con acero AISI 1045, debido a que al ser un acero al carbono poco aleado los procesos electroquímicos que pueden tener lugar resultan más fáciles de explicar.

4.4.1 Estudios de Corrosión Electroquímica en NaCl 3.5%

Con el objeto de estudiar el comportamiento de los tres aceros utilizados una vez tratados termo-mecánicamente, se utilizaron muestras de cada acero procedentes de las probetas soldadas mediante ciclos dinámicos, en zonas alejadas de la intercara de unión.

4.4.1.1. *Ensayos de impedancia electroquímica en los aceros*

Los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron en NaCl 3,5% aireado a diferentes tiempos: 2, 6, 24 y 30 horas, una vez estabilizado el potencial a circuito abierto.

AISI D2

En el diagrama de Bode (Figura 4.136), obtenido para el acero AISI D2 en solución aireada de NaCl 3,5%, se puede observar que existen dos constantes de tiempo diferentes. Estas dos constantes evidencian la existencia de dos procesos diferentes. A tiempos menores de inmersión, las constantes están más separadas, mientras que a mayores tiempos se puede apreciar como tienden a solaparse, indicando la corrosión y degradación del material. El primer proceso es debido a una capa de óxido en la superficie del acero formada al aire o bien en la disolución, posiblemente debido al contenido en Cr del acero y que actúa como película pasiva durante las primeras horas

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

de inmersión, llegándose a romper posteriormente. La segunda constante, a más bajas frecuencias, está asociada a los procesos de corrosión del metal.

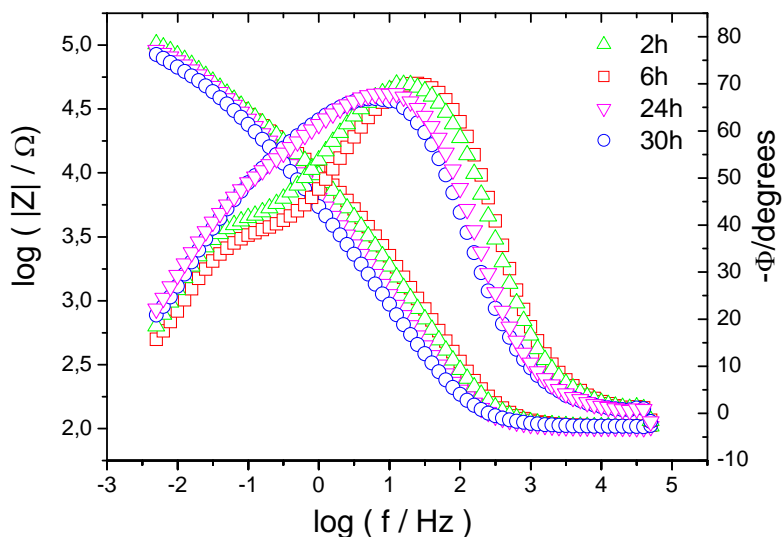


Figura 4.136. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI D2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

En el diagrama en el plano complejo (diagrama de Nyquist) de la Figura 4.137 obtenido para este mismo acero, se observa como los valores de impedancia total aumentan hasta las 6 horas de inmersión, para después disminuir a las 24 horas y aumentar nuevamente a las 30 horas de inmersión. Aunque las diferencias no son muy significativas, pueden estar relacionadas con la formación y disolución de la capa de óxido, o bien con la formación y ruptura de la capa pasiva.

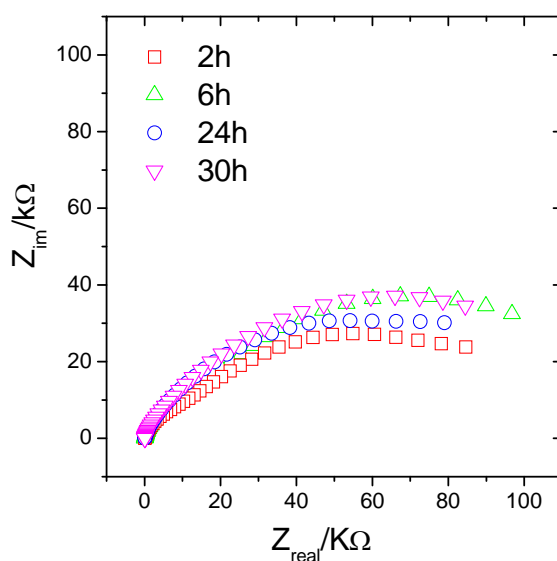


Figura 4.137. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI D2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

AISI O2

En este acero, el diagrama de Bode (Figura 4.138) sólo presenta una constante de tiempo aparente más desplazada hacia frecuencias bajas, similar a la tendencia del acero AISI D2 a tiempos largos, por lo que se puede pensar que existen dos procesos de corrosión, pero que tienen prácticamente la misma constante de tiempo.

Al aumentar el tiempo de inmersión se produce un ligero desplazamiento hacia frecuencias mayores debido a la formación de una capa de óxido en la superficie.

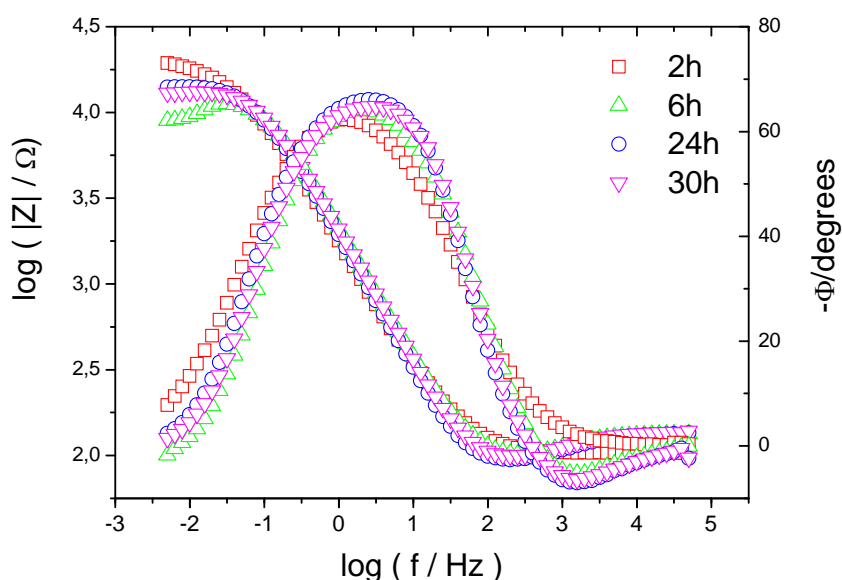


Figura 4.138. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI O2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

En el diagrama de Nyquist para el acero AISI O2, mostrado en la Figura 4.139, se observa que los valores de resistencia son mayores al inicio de la inmersión en el medio agresivo, disminuyendo a las 6 horas, de forma notable, para después aumentar ligeramente con el tiempo de inmersión.

Este hecho puede ser debido a la formación de una capa de óxido parcialmente protector en la superficie del acero.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

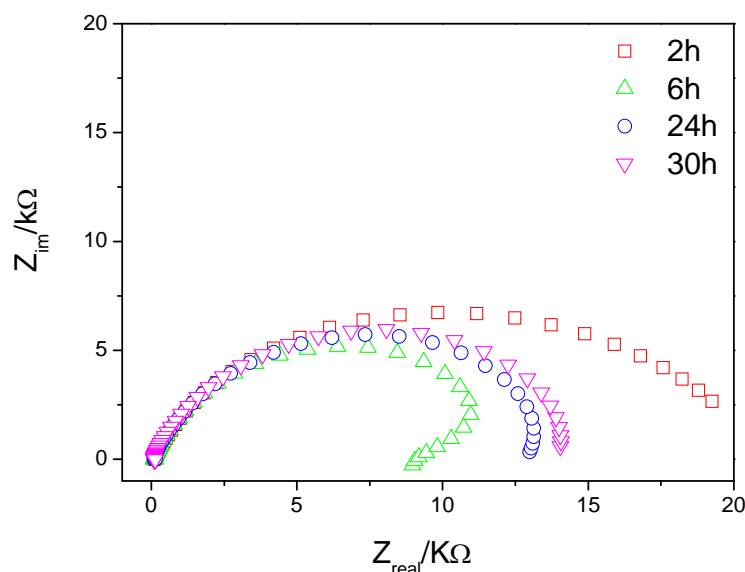


Figura 4.139. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI O2 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

AISI 1045

En el diagrama de Bode para el acero AISI 1045 de la Figura 4.140, se observan dos constantes de tiempo claramente diferenciadas y no dependientes del tiempo de inmersión. Lo que indica, como en el primer acero comentado, que la constante que aparece a bajas frecuencias indica la formación de la capa de óxido superficial en el acero, y la constante a mayores frecuencias es indicativa del proceso de corrosión en sí mismo.

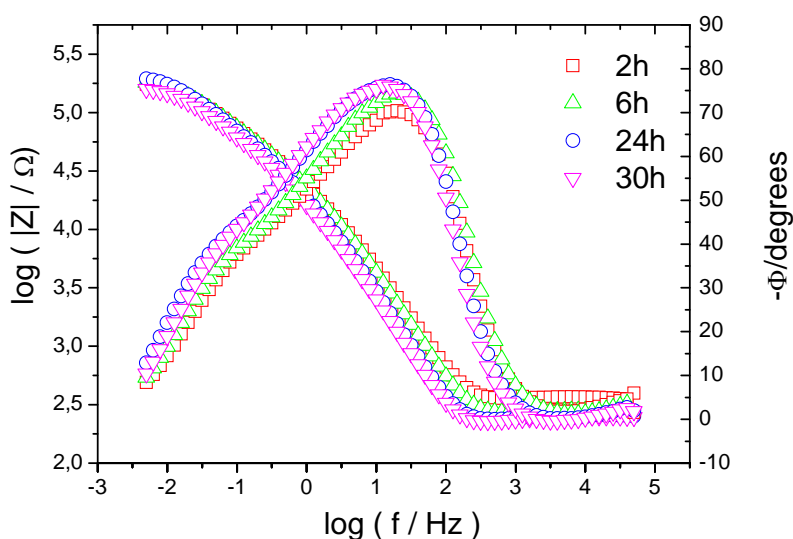


Figura 4.140. Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.



IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

En el diagrama complejo (Nyquist) para este acero, mostrado en la Figura 4.141, se observa que los valores de impedancia total aumentan en las 24 primeras horas de inmersión, para después disminuir ligeramente a las 30 horas. Esta variación puede ser debida a la capa de óxido formada durante el proceso de corrosión del metal y su posterior destrucción.

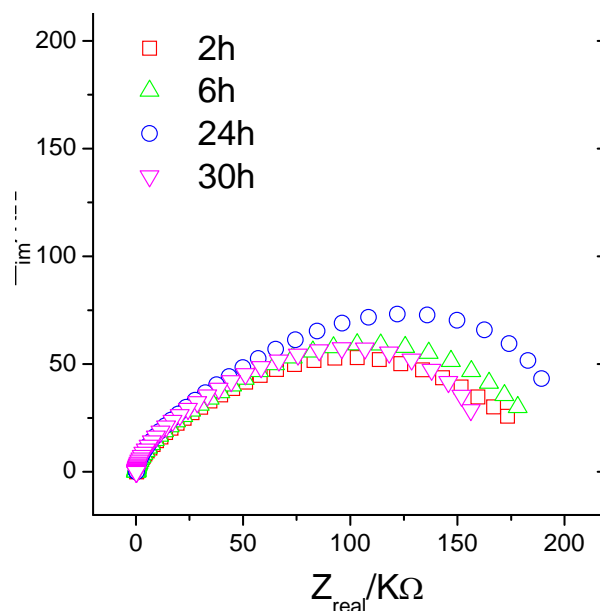


Figura 4.141. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

Comparando los tres aceros, se puede apreciar como afectan los elementos de aleación y la microestructura en el comportamiento frente a la corrosión de los metales. Es conocido, que un mayor contenido en aleantes en el acero, produce un mejor comportamiento frente a la corrosión, en especial elementos como Cr, V y Mo. Sin embargo, en medios clorurados, el contenido en carbono aumenta la velocidad de corrosión [221]. Por otro lado, el comportamiento de acero AISI 1045 cuya composición es baja en carbono y elementos de aleación, muestra un buen comportamiento en NaCl, probablemente debido a una menor susceptibilidad a la formación de picaduras. El acero con peor comportamiento en NaCl es el AISI O2, el cual es muy sensible a la acción de los cloruros del medio, apareciendo picaduras en su superficie casi instantáneamente.

Se debe tener en cuenta también el efecto que produce la microestructura. Los carburos precipitados en la matriz de los aceros AISI D2 y O2, actúan como cátodos frente a la matriz, por lo que su microestructura es sensible a la acción de corrosión galvánica,

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

además de una alta susceptibilidad a la acción de los iones Cl^- del medio. El acero AISI 1045 no es tan susceptible a la corrosión por picadura, aunque sufre una alta degradación por acción de mecanismos de corrosión generalizada en toda su superficie. Además aunque la matriz de todos los aceros estudiados es ferrítica o ferrítico-perlítica, el contenido en Cr de los aceros influye en su comportamiento frente a la corrosión [222].

En las Figuras 4.142 a 4.144 se muestran las imágenes tomadas por microscopía óptica, cuando la muestra es expuesta al medio agresivo (NaCl 3.5%) a los mismos tiempos de inmersión que los ensayos de impedancia (2, 6, 24 y 30h). Se puede observar como en las primeras horas de inmersión ya se aprecia la formación de picaduras así como de productos de corrosión en la superficie del metal.

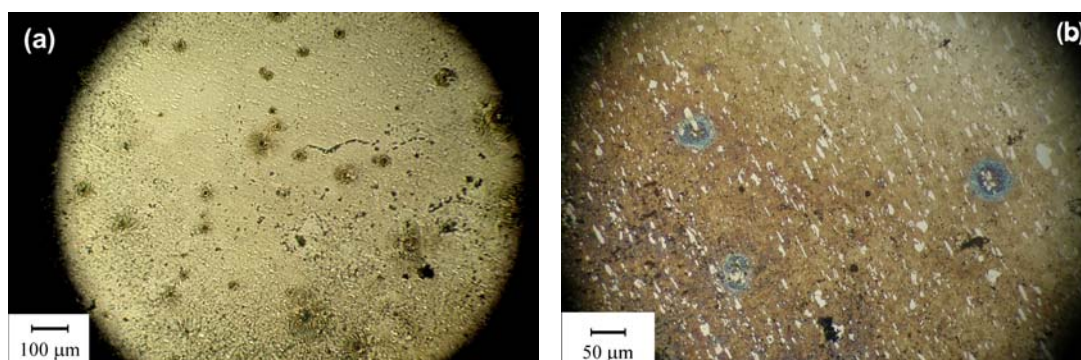


Figura 4.142 Superficie del acero AISI D2 para (a) 2 h y (b) 24 h de inmersión en NaCl 3.5%.

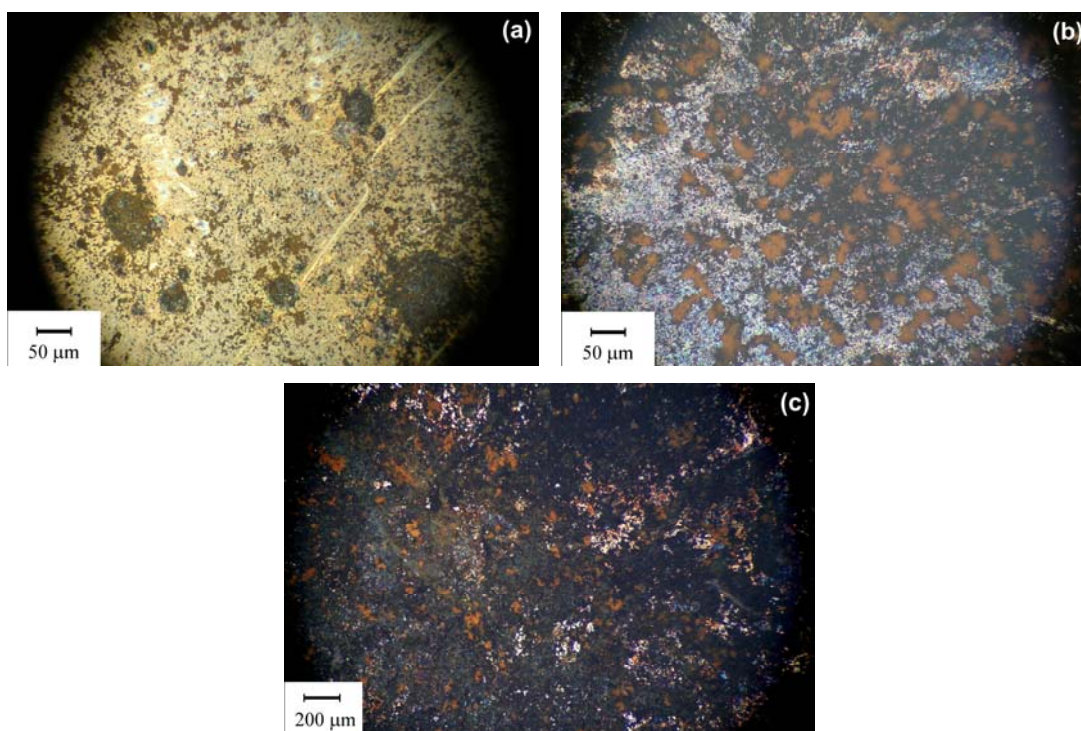


Figura 4.143. Superficie del acero AISI O2 a (a) 2 h, (b) 24 h y (c) 30 h de inmersión en NaCl 3.5%.

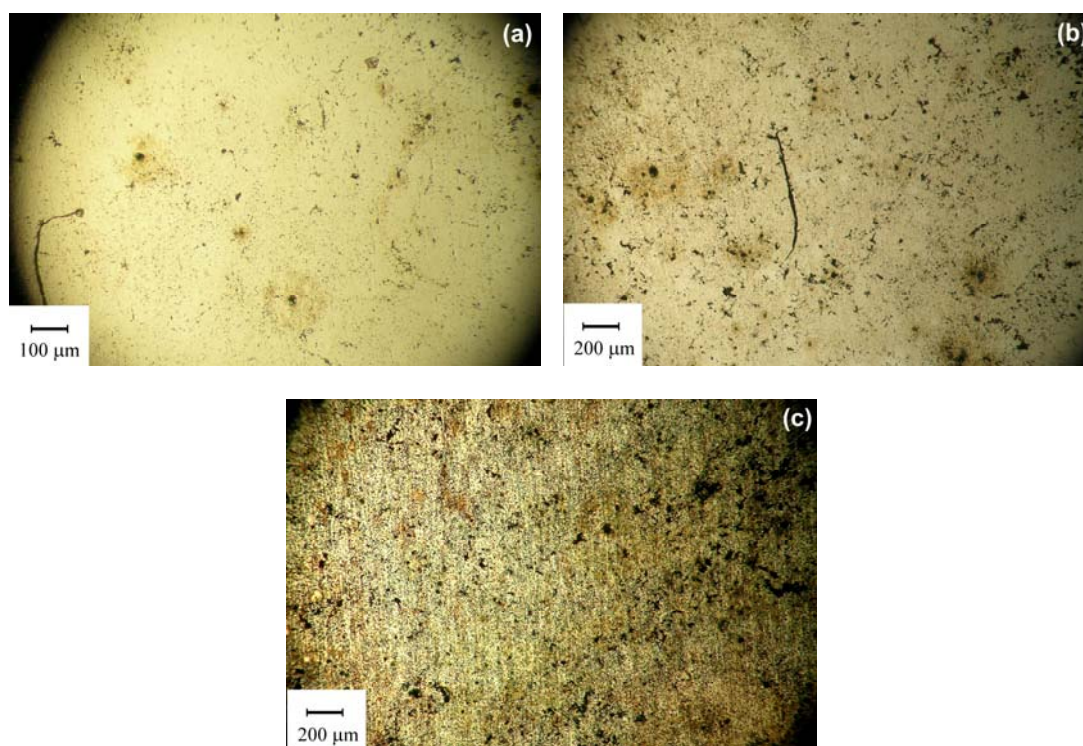


Figura 4.144. Superficie del acero AISI 1045 a (a) 2 h, (b) 6 h y (c) 24 h de inmersión en NaCl 3.5%.

Observando las imágenes tomadas en el microscopio óptico, se aprecia la rápida degradación del acero AISI O2 con respecto al AISI D2, así como la menor susceptibilidad a corrosión por picadura del acero al carbono AISI 1045, donde se aprecia que el mecanismo predominante es la corrosión generalizada de toda la superficie. En este acero al carbono, las picaduras tienen lugar en las inclusiones de sulfuros de manganeso.

Dada la alta cantidad de picaduras encontrada en estos aceros para herramientas, se realizó un estudio posterior con una menor concentración de cloruros, 10^{-5} M, para observar la velocidad de formación de dichas picaduras.

Se comprobó que, en ambos aceros, la formación de picaduras de tamaño visible al ojo humano, era casi inmediata, como se puede observar en las Figuras 4.145 y 4.146, a tiempos de 5 y 10 minutos de inmersión.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

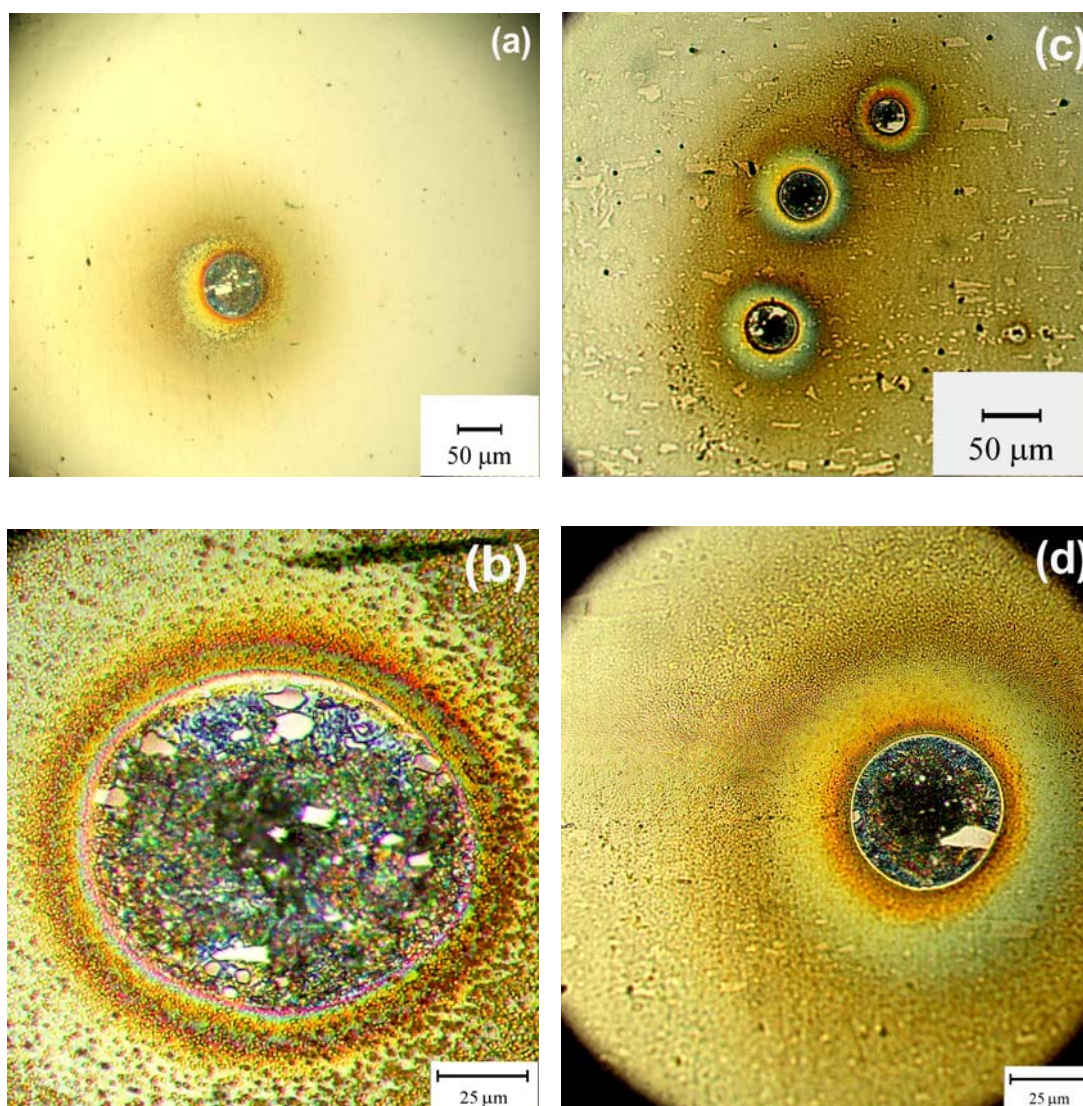


Figura 4.145. Picaduras en el acero AISI D2 para (a) y (b) 5 minutos y (c) y (d) 10 minutos de inmersión en $\text{NaCl } 10^{-5} \text{ M}$.

En este caso, la superficie aparece libre de productos de corrosión, sin embargo a tiempos de 10 minutos, se empieza a apreciar la microestructura de los aceros.

En las imágenes tomadas después de 10 minutos de inmersión ya se aprecia el ataque corrosivo que sufre el acero AISI O2 en medios clorurados.

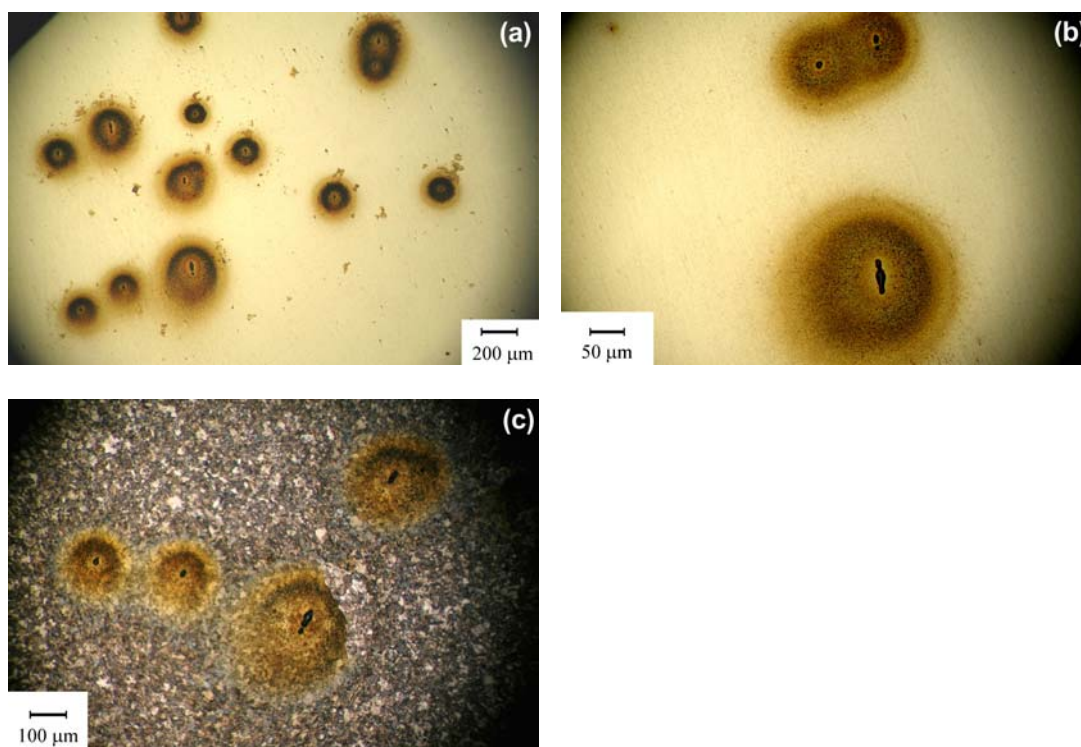


Figura 4.146. Picaduras en el acero AISI O2 para (a) y (b) 5 minutos y (c) y (d) 10 minutos de inmersión en $\text{NaCl } 10^{-5} \text{ M}$.

4.4.1.2. Ensayos de polarización en los aceros

Las curvas de polarización, realizadas para los tres aceros (Figura 4.147), muestran un comportamiento similar, en medio $\text{NaCl } 3,5 \%$ aireado, obteniéndose unos potenciales de corrosión de -644 mV para el acero AISI D2, -711 mV para el AISI O2 y -735 mV para el acero AISI 1045.

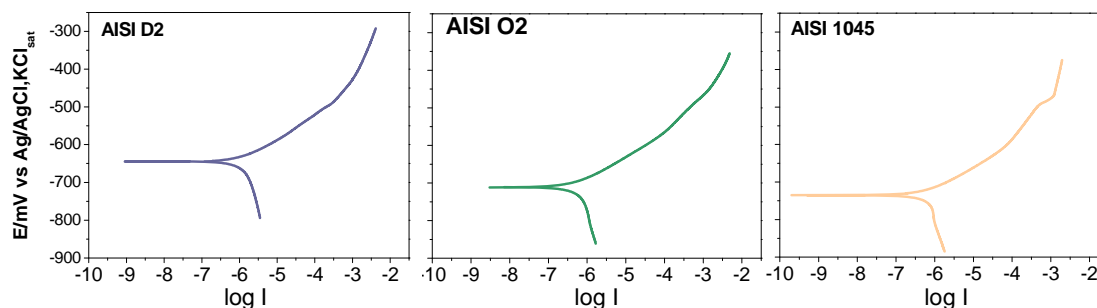


Figura 4.147 Curvas de polarización para los diferentes aceros en $\text{NaCl } 3.5 \%$ aireado a $0.17 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Si se comparan los tres aceros, se pueden apreciar las variaciones entre ellos (Figura 4.148). El acero AISI D2, con un 11.64% Cr en su composición, tiene mejor

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

comportamiento en NaCl que los otros dos aceros, posee mayores valores de corriente para un potencial dado, por encima del potencial de corrosión, sin embargo el potencial de corrosión es ligeramente mayor.

Los aleantes presentes en estos aceros, influyen su comportamiento a corrosión en medios agresivos, lo que explicaría por qué el acero de mayor contenido en Cr, posee un mejor comportamiento frente a corrosión generalizada, aunque es altamente susceptible a corrosión por picaduras en medios clorurados y debido a su composición y microestructura, no forma una capa de óxido protector que disminuya su velocidad de corrosión.

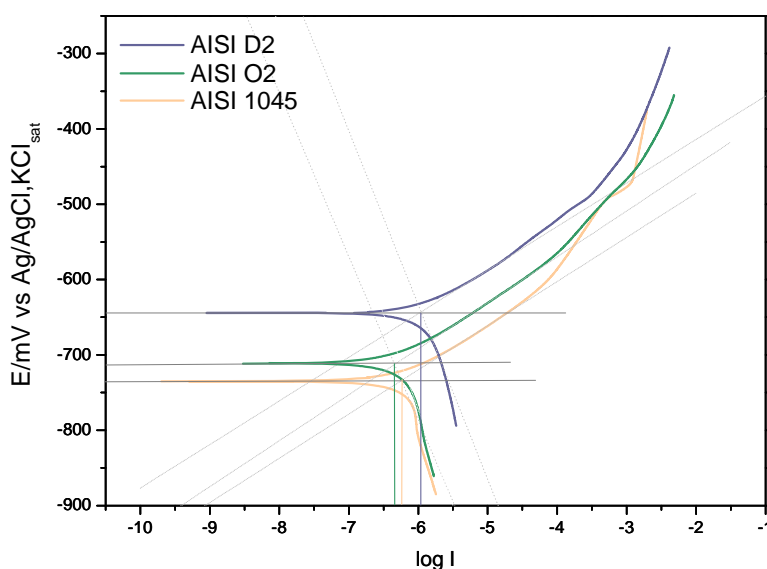


Figura 4.148. Curvas de polarización para los diferentes aceros en NaCl 3.5 % aireado a $0.17\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Para el caso de los otros dos aceros, AISI O2 y 1045 se observa un comportamiento similar en NaCl. Siendo el acero con mayor contenido en aleantes (Mn, Cr) el que posee un potencial de corrosión más noble. El comportamiento de este acero debería ser mejor, debido a los aleantes presentes, aunque los ensayos de impedancia electroquímica muestran una gran susceptibilidad a la formación de picaduras. Estos aceros, sin embargo, muestran una densidad de corriente similar y notablemente menor que el anterior. La capa de óxidos e hidróxidos formados en su superficie frenaría la velocidad de corrosión.



4.4.1.3. Ensayos de impedancia electroquímica con microcelda en la intercara de soldadura AISI 1045/NiCuNi/WC-Co/AISI 1045

En este caso, se realizan ensayos con una microcelda electrolítica de unos 500 μm de diámetro. Como este diámetro es superior al espesor de la intercara de soldadura, el ensayo se realiza solamente en una zona cerca de la intercara. Puesto que realizar el ensayo sobre la intercara no aportaría datos reales del comportamiento de las diferentes zonas que la componen, ya que la degradación que sufre el acero enmascararía el comportamiento de los diferentes componentes.

Los resultados de la medida del potencial a circuito abierto realizados durante todo el tiempo de inmersión, en el acero AISI 1045, se muestran en la Figura 4.149, donde se puede observar como el potencial cae durante las primeras horas, para luego aumentar y estabilizarse con el tiempo. La subida del potencial vendría dada por el efecto de los productos de corrosión en la superficie del acero.

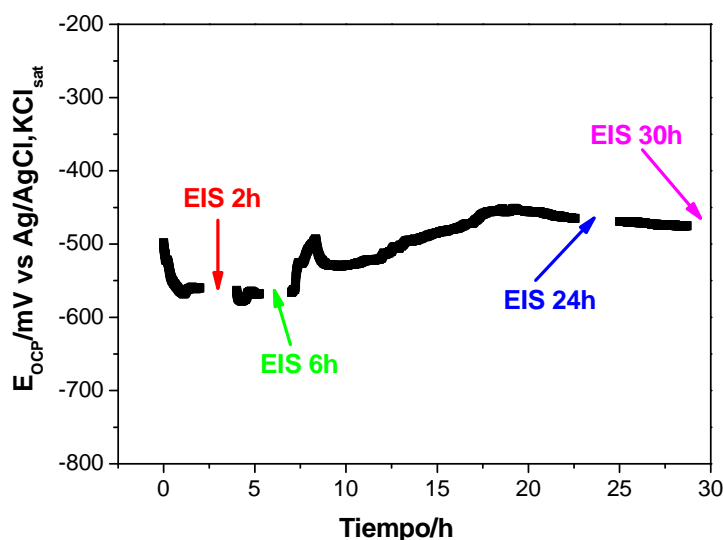


Figura 4.149 Curva del potencial a circuito abierto (OCP) para el acero AISI 1045, en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl 3.5% aireada. Medidas con microcelda .

Por otro lado, en el diagrama de Bode (Figura 4.150) se observa un desplazamiento hacia altas frecuencias, lo que indica la formación de una capa de óxido en la superficie del material. Este hecho también se puede apreciar en el diagrama complejo (Nyquist), de la Figura 4.151, donde a tiempos largos de inmersión se produce un gran incremento en la impedancia total.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

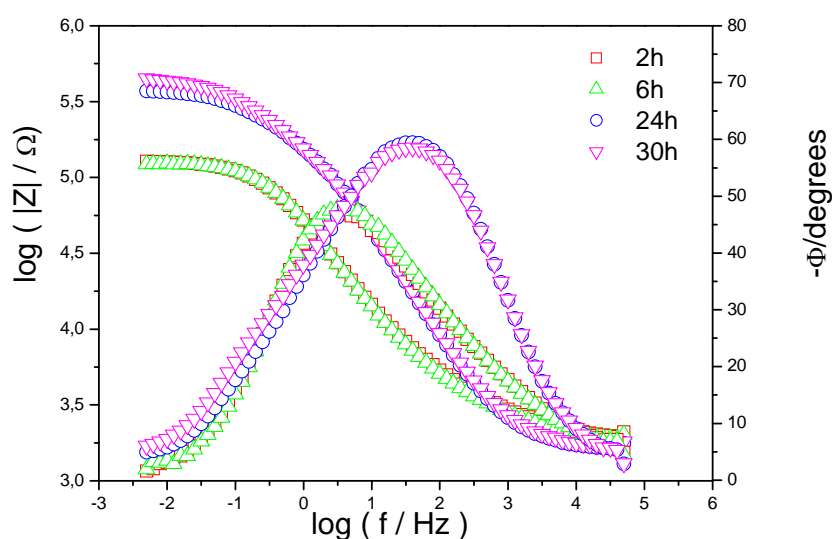


Figura 4.150 Diagramas de Bode obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición. Medidas realizadas con microcelda.

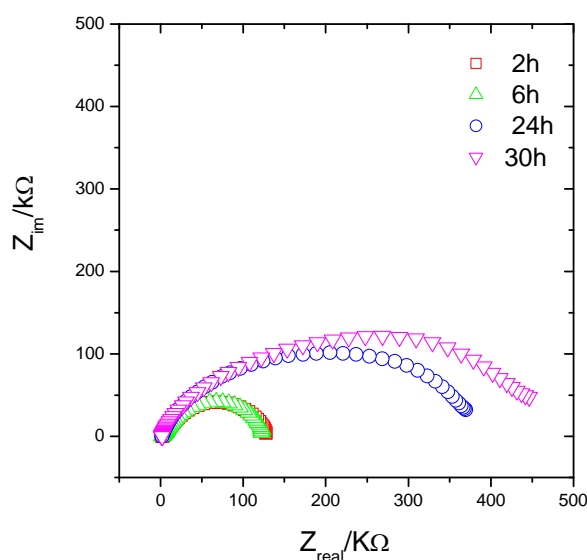


Figura 4.151 Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 3.5% a diferentes tiempos de exposición.

4.4.2 Estudios Corrosión Electroquímica con Microceldas.

El resumen de los resultados obtenidos a partir del estudio conjunto entre nuestro grupo de investigación, la Universidade Estadual Paulista (Brasil) y la Università Degli Studi di Udine (Italia), se expone a continuación.

Considerando la estructura y dimensiones de la intercara de soldadura y de la zona de reacción, es muy difícil separar cada una de las contribuciones mediante medidas



electroquímicas, debido a que la composición química varía a lo largo de toda la zona de unión. Si se usara un electrodo convencional de gran tamaño, la contribución al proceso de la zona soldada sería despreciable frente a la severa corrosión que tiene lugar en el acero utilizado como metal base. Sin embargo utilizando una microcelda electroquímica es posible analizar las diferentes zonas de estas uniones. Es obvio que, aún con la utilización de microceldas, muchas áreas microscópicas diferentes contribuirán a la respuesta electroquímica obtenida, la cuál estará controlada por la suma de las contribuciones individuales de las diferentes regiones.

La primera zona objeto de estudio fue el metal base, en una zona alejos de la intecara de soldadura. En esta region la microestructura del acero no se ha visto modificada por el proceso de soldadura más allá de lo que puede haber afectado el tratamiento termomecánico a la microestructura del acero.

En la Figura 4.152 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el acero base AISI 1045 lejos de la intercara de soldadura, en solución aireada de NaCl 0.6M.

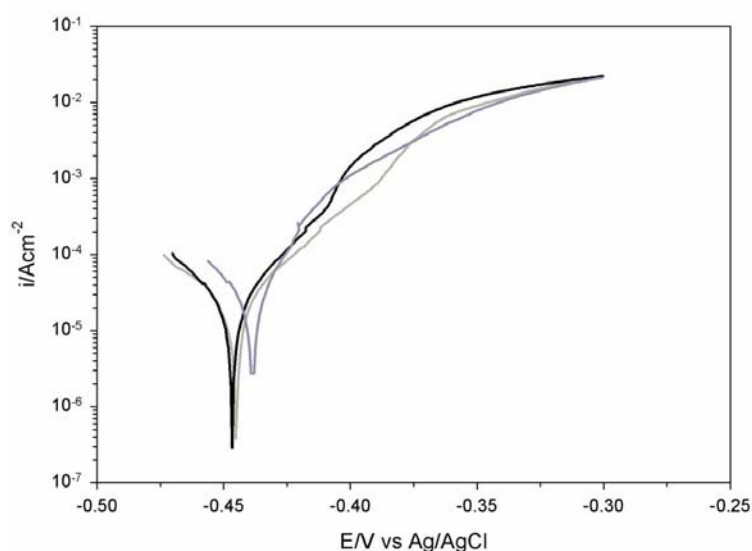


Figura 4.152 Curvas de polarización obtenidas para el acero AISI 1045 en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s.

Se puede observar que se obtiene una buena reproducibilidad en las curvas de polarización en esta zona.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

Las curvas obtenidas muestran un comportamiento típico de material no pasivo, donde las reacciones catódica y anódica principales serán respectivamente la reducción del oxígeno y la oxidación del hierro del acero.

El análisis de las curvas muestra un potencial de corrosión medio de -0.44 V, y una densidad de corriente de $7 \cdot 10^{-6}$ A cm^{-2} . La corriente límite se encuentra en torno a 10^{-2} A cm^{-2} , este comportamiento es típico del de aceros al carbono no inoxidable, es decir, aceros que no tienen la capacidad de pasivación.

En la Figura 4.153 se muestra la superficie del acero AISI 1045 inmediatamente después del ensayo, donde se pueden apreciar los productos de corrosión. Se puede observar también que el ataque se produce solo en el área limitada por el capilar, no hay escapes de la disolución del capilar al exterior durante el ensayo.

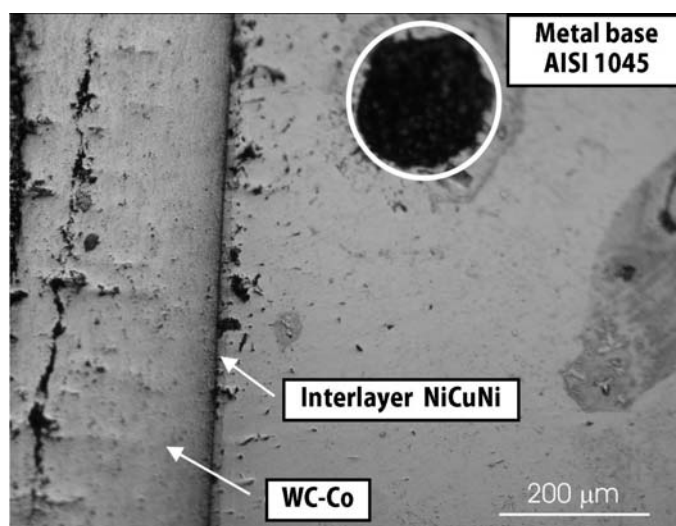


Figura 4.153 Imagen de la superficie de la muestra con los productos de corrosión generados por el ensayo de polarización con la microcelda.

Los análisis llevados a cabo sobre esta superficie muestran óxidos y cloruros debidos al ataque corrosivo que sufre la superficie del acero y que se aprecia en las imágenes obtenidas de la zona en la que tiene lugar el ensayo. El Fe componente del acero se disuelve y reacciona para formar óxidos e hidróxidos de Fe.

Después de limpiar y pulir la superficie atacada, se puede seguir observando una zona rugosa, donde se ha llevado a cabo el ensayo y el proceso corrosión, lo que indica que el ataque ha sido severo (Figura 4.154).

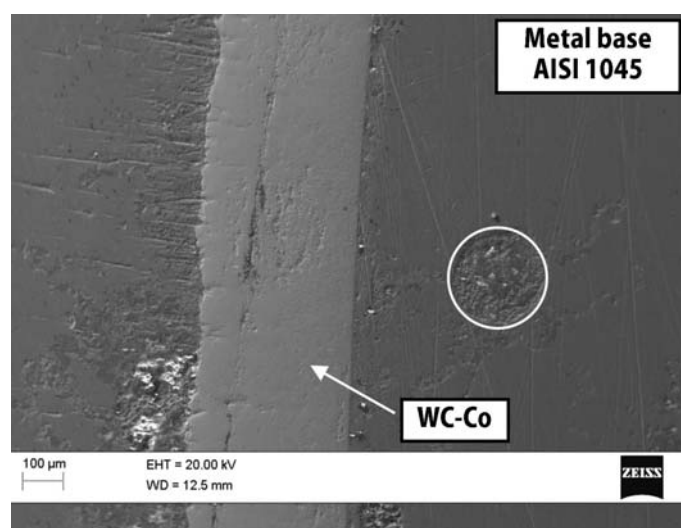


Figura 4.154 Imagen de la superficie de la muestra después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie limpia.

La segunda zona de ensayo se localizó dentro del recubrimiento proyectado de WC-Co.

Las curvas de polarización obtenidas cuando el ensayo electroquímico se realiza en las mismas condiciones comentadas para la zona anterior, dentro de la capa de WC-Co obtenida por HVOF se muestran en la Figura 4.155.

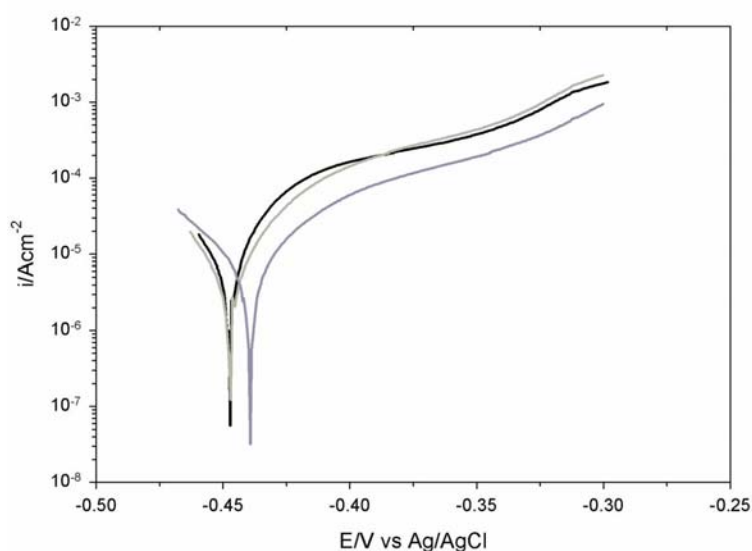


Figura 4.155 Curvas de polarización obtenidas dentro del recubrimiento WC-Co obtenido por HVOF en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s

El potencial de corrosión obtenido es de 0.445 V. Este potencial es similar al obtenido en medidas de potencial en circuito abierto [223] y similar al obtenido para el acero base. Sin embargo, la densidad de corriente obtenida es de $2 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, que es al

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

menos 3 veces menor que la medida para el acero AISI 1045. La corriente límite en este caso es aproximadamente un orden de magnitud menor que en el caso del acero.

Las imágenes obtenidas tras el ensayo demuestran el bajo grado de corrosión que sufre el recubrimiento de WC-Co. No hay prácticamente diferencias entre las imágenes obtenidas de la superficie sin limpiar (Figura 4.156) y después de limpiar y pulir la superficie atacada (Figura 4.157).

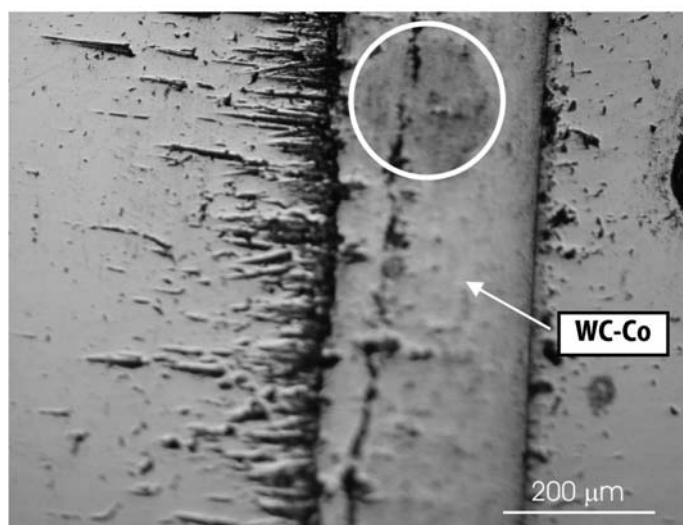


Figura 4.156 Imagen de la superficie de la muestra después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar.

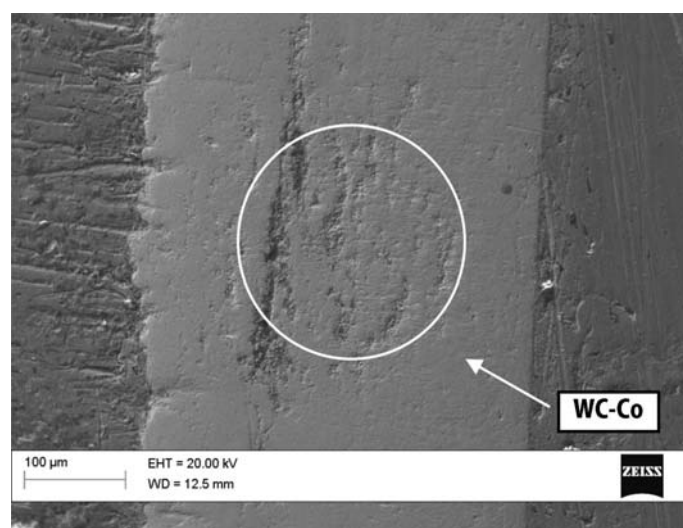


Figura 4.157 Imagen de la superficie del WC-Co después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie limpia.

En la Figura 4.158 se observa que en el WC-Co la fase que sufre ataque por corrosión es el Co del binder, sin embargo las partículas de WC no se ven afectadas. Esto indica que

la matriz de Co se disuelve, mientras que las reacciones de reducción tienen lugar en las partículas de carburo.

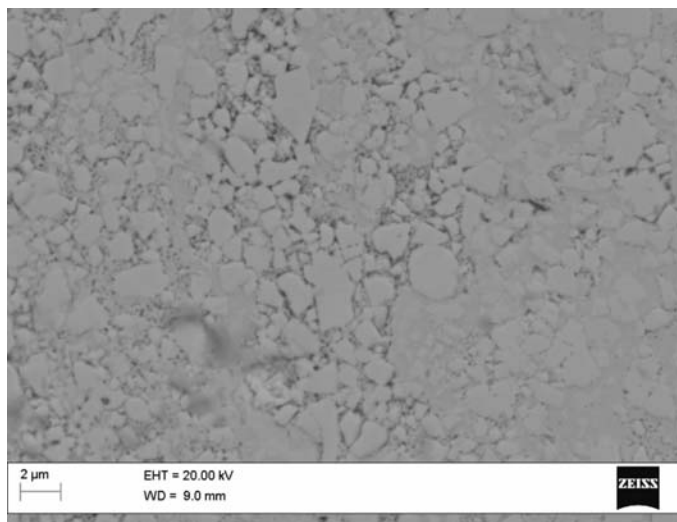


Figura 4.158 Detalle de la superficie del WC-Co sometido al ensayo de corrosión.

Finalmente se estudiaron las dos intercaras de unión. La intercara de proyección Acero/WC-Co, donde los cambios en esta intercara originados por el proceso de soldadura ya fueron explicados en el apartado 4.3.2.2 de este capítulo. La intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/AISI 104, como ya se vio en el apartado de caracterización, es homogénea y continua, debido a la difusión de los elementos que componen los materiales base utilizados. Tanto la intercara de proyección Acero/WC-Co como la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero fueron ensayadas de igual manera que los materiales base.

En la Figura 4.159 se muestran las curvas de polarización obtenidas para todas las zonas estudiadas.

Se observa que las curvas obtenidas para el recubrimiento y la intercara de éste con el acero (intercara de proyección) son idénticas a sobrepotenciales bajos, y que a partir de -0.39 V el comportamiento comienza a ser similar al comportamiento del acero. El potencial y la densidad de corriente de corrosión son prácticamente idénticos que los del recubrimiento WC-Co, sin embargo la densidad de corriente límite es idéntica a la del acero del metal base.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

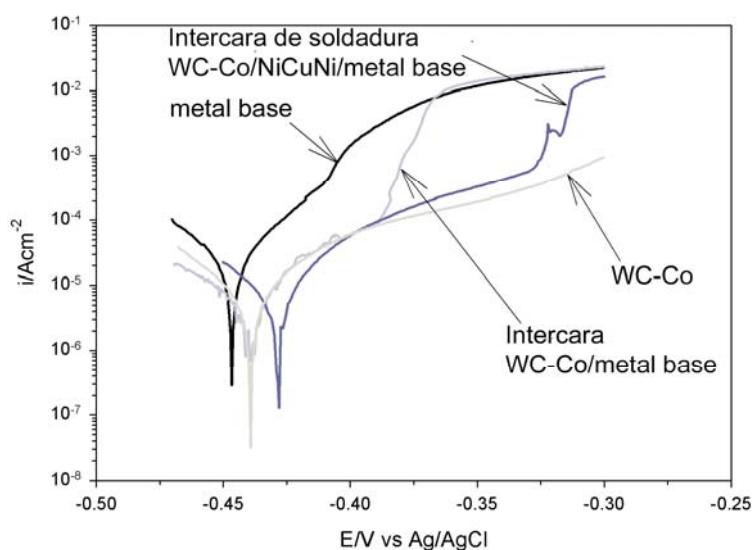


Figura 4.159 Curvas de polarización obtenidas para las diferentes zonas de la muestra, soldada por difusión dinámica, en solución aireada de NaCl 0.6M a 0.2 mV/s.

Las imágenes obtenidas para la intercara de proyección tras el ensayo se muestran en las Figuras 4.160 y 4.161, donde se observa que el acero sufre una gran degradación y sin embargo el recubrimiento permanece prácticamente sin cambios. Se puede observar también que el ataque en el acero tiene una gran profundidad, mayor que la observada en el ensayo del acero del metal base. Esto puede deberse al efecto de la difusión de W y Co desde el recubrimiento. Los análisis mostraron Fe y Co en los productos de corrosión.

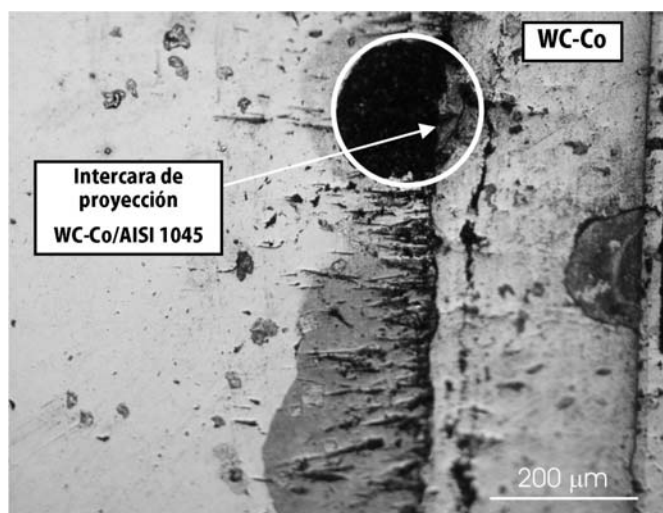


Figura 4.160 Imagen de la superficie de la intercara acero/WC-Co después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar.

La curva de polarización obtenida para al intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero muestra un potencial de corrosión más noble que el WC-Co. El potencial y la densidad de corriente obtenidas fueron respectivamente -0.43 V y $2 \cdot 10^{-6}$ A·cm⁻². El



IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

comportamiento de esta intercara es ligeramente más noble que el recubrimiento a sobrepotenciales bajos. Se aprecia el cruce con la curva de polarización del cermet en el mismo punto que la curva de polarización de la intercara de proyección (-0.38 V), mostrando posteriormente un comportamiento paralelo a la curva del cermet a densidades de corriente ligeramente mayores. A partir de -0.33 V se produce un aumento en la densidad de corriente hasta llegar a la misma densidad de corriente que el metal base. Este comportamiento se debe al Ni del interlayer, ya que el Ni posee un potencial más noble que el resto de los elementos presentes en la muestra.

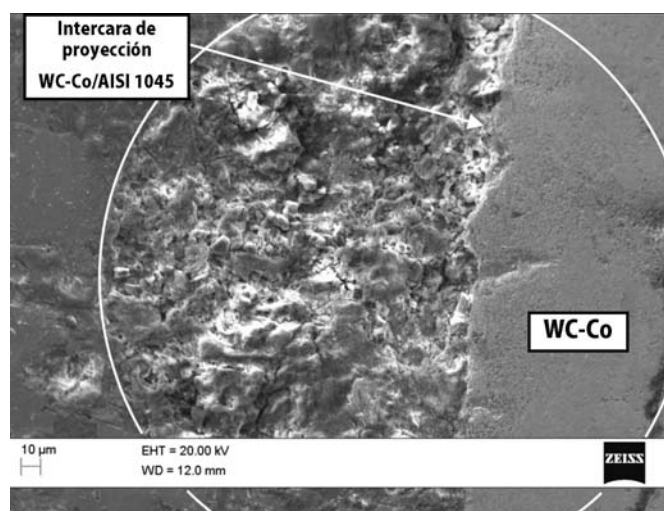


Figura 4.161 Detalle de la superficie limpia de la intercara acero/WC-Co sometido al ensayo de corrosión.

Las Figuras 4.162 y 4.163 muestran la superficie analizada antes y después de eliminar los productos de corrosión.

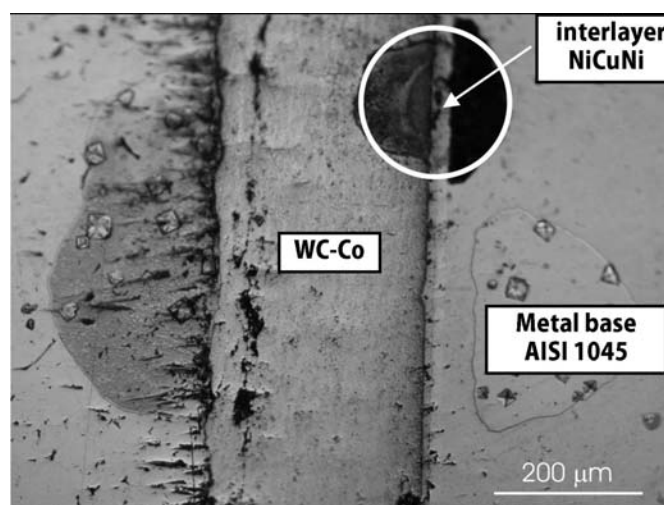


Figura 4.162 Imagen de la superficie de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero después del ensayo de polarización con la microcelda. Superficie sin limpiar.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

En las imágenes se puede observar el alto grado de corrosión que sufre el acero en la zona de la intercara, al igual que ocurre en la intercara de proyección, esto se debe al proceso de disolución del Fe debido a la corrosión galvánica que tiene lugar en estas regiones. Se aprecia también que el intermediario de soldadura NiCuNi y el WC-Co sufren muy poca degradación en comparación con el acero, por lo que se deduce su naturaleza catódica frente al acero.

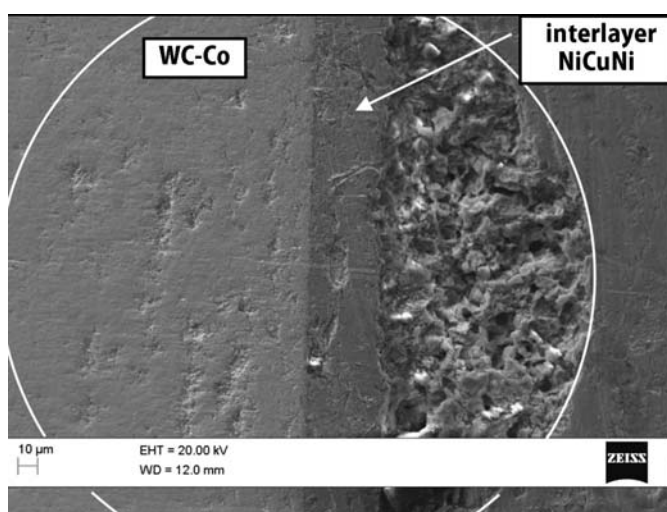


Figura 4.163 Detalle de la superficie limpia de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero sometido al ensayo de corrosión.

Los análisis EDX realizados en la zona del WC-Co y en el intermediario NiCuNi se muestran en la Figura 4.164 donde se observa la presencia de Fe en el recubrimiento de WC-Co en las áreas donde se ha producido degradación. A su vez, en la zona del intermediario se aprecian zonas en las que la degradación ha resultado mayor, probablemente en regiones con mayor contenido en Cu, puesto que éste reacciona con el anión cloruro originando cloruro de cobre.

En este área se realizó un análisis de distribución de elementos por EDX para conocer la composición de los productos de corrosión generados (Figura 4.165). Según estos perfiles se comprueba que los productos de corrosión se expanden por toda la zona de ensayo, situándose en mayor medida en la zona cercana al acero, donde el proceso de corrosión es más acusado. Los productos de corrosión están formados principalmente por Fe y Co.

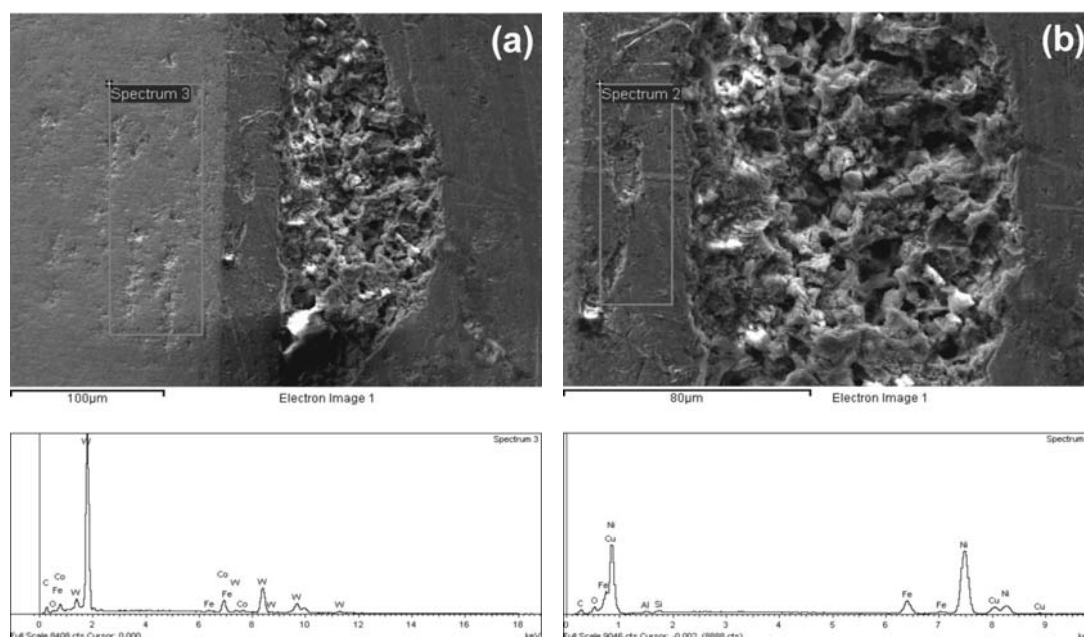


Figura 4.164 Detalle de la superficie limpia de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero sometida al ensayo de corrosión y análisis EDX de (a) WC-Co y (b) NiCuNi.

4.4.3 Conclusiones Parciales

El proceso de soldadura por difusión dinámica genera diferentes zonas de composición química de gran complejidad en las intercara de unión.

El uso de microceldas es de gran utilidad para el estudio de las intercara a escala micrométrica, puesto que los capilares delimitan una pequeña zona (del orden de 10^{-4} cm^2) que actúa de electrodo de trabajo.

Es estudio revela que el acero sufre ataque severo por corrosión galvánica en ambas intercara, mientras que la capa proyectada y el intermediario de soldadura permanecen prácticamente intactos.

Los productos de corrosión encontrados son óxidos, hidróxidos de hierro y cloruros. El cobalto que forma el binder del recubrimiento actúa de zona preferente de corrosión frente a los carburos que actúan de zonas catódicas.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

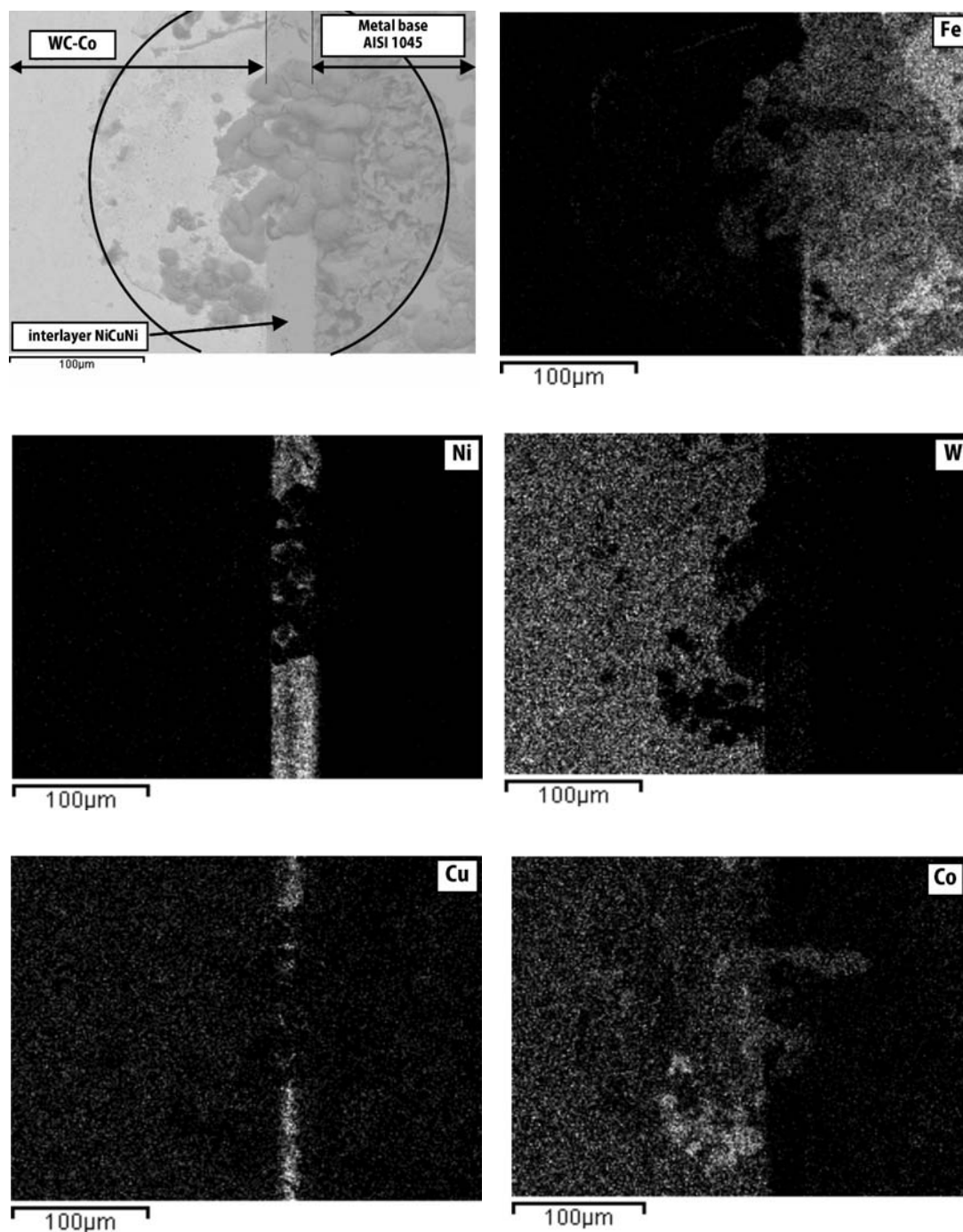


Figura 4.165 Mapa de elementos EDX de la intercara de soldadura WC-Co/NiCuNi/acero



V CONCLUSIONES.



Ateniéndonos a los resultados obtenidos, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

5.1. ESTUDIOS PREVIOS DE SOLDADURA POR DIFUSIÓN A VACÍO

Se ha podido comprobar la viabilidad de la soldadura por difusión entre un acero para herramientas con alto contenido en carbono AISI O2 y un carburo cementado (WC-Co) mediante el empleo de un intermediario níquel + cobre, a temperaturas cercanas a la temperatura de austenización del acero, por debajo de las empleadas por otros autores. Además, se ha comprobado por microscopía electrónica de barrido la existencia de fases generadas por reacciones en estado sólido entre ambos metales.

La temperatura del ciclo de soldadura determina en gran medida el mecanismo de difusión observada, siendo esta una variable mucho más influyente que el tiempo.

Un mayor grado de difusión de los elementos no implica una mayor resistencia mecánica. Si los procesos difusivos que se generan son limitados, y las reacciones en estado sólido que se producen son insuficientes para crear una zona de reacción de composición adecuada, la soldadura posee baja resistencia. Sin embargo, si el grado de difusión generado es excesivo, también disminuye su resistencia, puesto que la generación de inclusiones de sulfuros y silicatos, en la capa de reacción, produce una zona de mayor fragilidad dentro del intermediario de soldadura.

Se deduce la existencia de un grado máximo en la difusión que será el óptimo para obtener la máxima resistencia mecánica. Este punto se encuentra cuando el Fe ha difundido hasta las proximidades del metal duro, pero no ha llegado a producirse una reacción en estado sólido entre éste y el propio metal duro, y se produce por lo tanto una capa de difusión gradual a lo largo de la intercara.

Por todo lo anterior se confirma, como afirman algunos autores, que un aumento en el espesor del intermediario de soldadura, aumentará la resistencia de la unión, ya que permitirá una buena difusión, a la vez que retardará la llegada del Fe al interior del metal duro.

Se ha comprobado también, que un exceso en el grado de difusión de los elementos, provoca que durante la etapa de enfriamiento precipiten en la intercara de soldadura



V. CONCLUSIONES.

impurezas en forma de óxidos, sulfuros y silicatos de los elementos aleantes del propio acero, lo cual origina puntos de nucleación de grietas y una menor resistencia de la unión. La rotura progresa en todos los casos a través del intermediario de soldadura en las proximidades de la intercara con el acero.

5.2. SOLDADURA POR DIFUSIÓN DINÁMICA EN HORNO DE INDUCCIÓN

Ensayos Preliminares en Horno de Inducción

Se han llevado a cabo uniones TiC/AISI O2 en un horno de inducción, sin aplicar atmósfera protectora, manteniendo constantes las condiciones de temperatura (850 °C) y tiempo (10 min.) de la isoterma de soldadura, y variando la presión (44.5-70 MPa) y las condiciones de enfriamiento (con presión y sin presión). Los procesos difusivos son favorecidos al aumentar la presión aplicada, así como las tensiones internas, las cuales se atenúan parcialmente manteniendo la presión durante la etapa de enfriamiento.

Se ha demostrado la necesidad de utilizar intermediarios de soldadura en las uniones acero/cermet, con el fin de amortiguar las tensiones residuales generadas en la intercara de soldadura y facilitar, por otro lado, los procesos difusivos.

Finalmente, se ha comprobado la viabilidad de la utilización de los procesos de soldadura por difusión dinámica. Mediante este proceso se obtienen intercara más homogéneas, las cuales permitirán conseguir valores de resistencia mecánica más elevados, que los obtenidos mediante ensayos de difusión convencionales (estáticos).

Soldadura por Difusión Dinámica Acero/NiCuNi/WC-Co (HVOF)/Acero

Utilizando técnicas de soldadura por difusión dinámica se han conseguido obtener uniones de alta calidad en pocos minutos (20 min.) y sin necesidad de ninguna atmósfera protectora.

En todos los casos se han obtenido valores de resistencia a tracción mayores que los obtenidos con técnicas de soldadura por difusión estática.

En la intercara de proyección obtenida después del ciclo de soldadura realizado se produce la solubilización y posterior su recrystalización. Este hecho elimina las



tensiones producidas durante el proceso de proyección y por tanto, la deformación plástica observada antes de la soldadura.

El ciclo termo-mecánico aplicado origina una interfase de difusión entre el acero y la capa proyectada, que mejora sus propiedades mecánicas.

Se comprobó que las condiciones de electrodeposición del intermediario multicapas de soldadura han sido idóneas, consiguiéndose una elevada resistencia para esta proporción y espesor de Cu ($\approx 5 \mu\text{m}$) y Ni ($\approx 15 \mu\text{m}$), ya que amortigua las tensiones residuales, mejorando notablemente la tenacidad de la unión.

Del análisis microestructural realizado, se corrobora la difusión de los elementos Co y W hacia el acero, y de Fe hacia el metal duro, formándose una zona de transición, donde prácticamente todos los elementos del metal a unir se encuentran presentes.

La activación de los procesos difusivos produce la interdifusión de los elementos de aleación hacia ambos lados de las intercaras, aumentando su resistencia y provocando la fractura de las uniones a través del recubrimiento, mediante mecanismos de delaminación durante el ensayo de tracción.

Las superficies de fractura obtenidas tras los ensayos de tracción son de tipo dúctil, cuando la rotura progresa a través de la intercara de soldadura y se caracteriza por una superficie con presencia de cavidades (dimples) que son la resultante de la coalescencia de microcavidades iniciadas alrededor de los defectos (precipitados, microporosidad) entre el acero y el WC-Co proyectado, que originan una concentración de tensiones y un aumento local de la deformación plástica.

La rotura por el metal duro proyectado, no muestra mecanismos de fractura dúctil. Se observa la presencia de grietas primarias y secundarias asociadas a mecanismos de delaminación de los splats de proyección.

Por lo tanto, se comprueba que mediante la técnica de soldadura por difusión dinámica desarrollada en esta tesis, en la cuál se utilizan temperaturas relativamente bajas ($850\text{--}875\text{ }^{\circ}\text{C}$) y ausencia de atmósfera protectora (aire), se consiguen uniones de alta calidad, a tiempos mucho menores que con las técnicas convencionales. También se ha



V. CONCLUSIONES.

comprobado que produce una mejora de la adhesión de la capa de WC-Co proyectada por HVOF.

5.3 ESTUDIOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Utilizando técnicas electroquímicas se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión en NaCl 3.5% de los aceros sometidos a soldadura por difusión dinámica.

Se ha comprobado la alta susceptibilidad a corrosión por picadura de los aceros para herramientas AISI O2 y AISI D2, debido a su microestructura y composición química.

La técnica de impedancia electroquímica permite conocer los procesos que tienen lugar en los aceros cuando son sometidos a ambientes agresivos.

El uso de microceldas es de gran utilidad para el estudio de las intercaras de unión generadas en los procesos de soldadura por difusión dinámica a escala micrométrica, puesto que los capilares delimitan una pequeña zona (del orden de 10^{-4} cm^2) que actúa de electrodo de trabajo.

El estudio revela que el acero sufre ataque severo por corrosión galvánica en ambas intercaras, mientras que la capa proyectada y el intermediario de soldadura permanecen prácticamente intactos.

Los productos de corrosión encontrados son óxidos, hidróxidos de hierro y cloruros. El cobalto, que compone el binder del recubrimiento, actúa de zona preferente de corrosión frente a los carburos, los cuales actúan como zonas catódicas.



BIBLIOGRAFÍA.



- [1] *Tool Steels Metals Handbook*, Vol. 1, tenth ed., *Properties and selection: Iron and high performance alloys*, ASM International, Ohio (1997)
- [2] *Machinery's Handbook* E. Oberg, F.D.Jones, H.L.Horton, H.H. Ryffel, Industrial Press Inc. 27th Ed, New York (2004)
- [3] *Materiales y Procesos de Fabricación*, Vol 1, E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, Editorial Reverté, S.A. 2^a Ed. Barcelona (2002)
- [4] *Aceros: Metalurgia Física, Selección y diseño*. J.A. Pero-Sanz, CIE Dossat 2000, Madrid (2004)
- [5] *Cemented Carbides ASM Handbook*, Vol. 2, tenth ed., *Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials*, ASM International, Ohio (1998)
- [6] *Cermets ASM Handbook*, Vol. 2, tenth ed., *Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials*, ASM International, Ohio, (1998)
- [7] *Friction, Lubrication and Wear Technology*, ASM Handbook, Vol. 18, second ed., ASM International, Ohi, (1992)
- [8] G.S. Upadhyaya, "Materials science of cemented carbides - an overview", *Materials and Design* 22 (2001) 483-489
- [9] *Cemented carbide powders and processing*, B. Aronsson, H. Pastor, *Powder metallurgy: An overview*, Institute of Metals, UK, (1991)
- [10] *Cobalt and Cobalt Alloys*, Metals Handbook, Vol. 2, tenth ed., *Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials*, ASM International, Ohio (1998)
- [11] C. Pollock, H. Stadelmaier, "The eta carbides in the Fe-W-C and Co-W-C systems" *Metallurgical and Materials Transactions* 1(4) (1970) 767-770
- [12] S. Raghunathan, R. Caron, J. Friederichs, P. Sandell, "Tungsten carbide technologies" *Advanced Materials and Processes* 4 (1996) 21-23



- [13] B.K. Kear, L.E. McCandlish, "Chemical Processing and Properties of Nanostructured WC-Co Materials" *Nanostructured Materials* 3 (1993) 19-30
- [14] B.K. Kear, L.E. McCandlish, B.K. Kim, "Processing and properties of nanostructured WC-Co" *Nanostructured Materials* 1 (1992) 119-124
- [15] Y. Zhu, K. Yukimura, C. Ding, P. Zhang, "Tribological Properties of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings Deposited by Plasma Spraying" *Thin Solid Films* 388 (2001) 277-282
- [16] Z.G. Ban, L.L. Shaw, "On the Reaction Sequence of WC-Co Formation Using An Integrated Mechanical and Thermal Activation Process" *Acta Materiala* 49 (2001) 2933-2939
- [17] K. Jia, T.E. Fischer, B. Gallois, "Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites" *Nanostructured Materials* 10 (5) (1998) 875-891
- [18] M. Rodríguez, J. Klisans, L. Bavaresco, "Wear Resistance of HVOF Sprayed Carbide Coatings" *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium*, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor & E.F. Lugscheider, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA (2001) 1061-1068
- [19] J. Blain, F. Nadeau, L. Pouliot, C. Moreau, P. Gougeon, L. Leblanc, "Integrated infrared sensors system for on line monitoring of thermally sprayed particles" *Surface Engineering* 13 (1997) 420-424
- [20] J. He, L. Ajdelsztajn, E.J. Lavernia, "Thermal stability of nanocrystalline WC-Co powder synthesized by using mechanical milling at low temperature" *Journal of Materials Research* 16 (2) 2001 478-488
- [21] J. He, J.M. Schoenung, "A Review on Nanostructured WC-Co Coatings" *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 72-79
- [22] N. Eigen, F. Gärtner, T. Klassen, E. Aust, R. Bormann, H. Kreye, "Microstructures and properties of nanostructured thermal sprayed coatings using



high-energy milled cermet powders” Surface and Coatings Technology 195 (2-3) (2005) 344-357

[23] B.H. Kear, P.R. Strutt, “Chemical processing and applications for nanostructured materials” Nanostructured Materials 6 (1995) 227-236

[24] B.H. Kear, G. Skandan, R.K. Sadangi, “Factors controlling decarburization in HOVF sprayed nano-WC/Co hardcoatings” Scripta Materiala 44 (2001) 1703-1707

[25] *Binary Alloy Phase Diagram*, T.B. Massalski, Ed. B.R. Marple and C. Moreau, ASM International, Materials Park, Ohio (1990)

[26] M. Fitzsimmons, V.K. Sarin, “Development of CVD WC-Co coatings” Surface and Coatings Technology 137 (2001) 158-163

[27] *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, J.M. Albella, Ed: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2003)

[28] *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, Ohio (2004)

[29] *Caractérisation par Emission Acoustique de Ládherence et de Léndommagement dún Revêtement: cas dún Revêtement WC-Co sur Acier*, D. Dalmas, S. Benmedakhene, Editions Scientifiques et Medicales, Elsevier SAS., (2001)

[30] *High Velocity Oxi-Fuel Spraying: Theory, Structure-Property, Relationships and Applications*, V.V. Sobolev, J.M. Guilemany and J. Nutting, Maney Publishing, UK, (2004)

[31] M.L. Torpe, H.J. Richler, “A pragmatic Analysis and Comparison of the HVOF Process” Journal of thermal Spray Technology 1 (2) (1992) 161-170

[32] H. Liao, B. Normand, C. Coddet. “Influence of Coating Microstructure on the Abrasive Wear Resistance of WC-Co Cermet Coatings”. Surface and Coatings Technology 124 (2000) 235-242

[33] G. Lee, “Effect of doping method on grain growth inhibitors in nano-phase tungsten carbide-cobalt” Metal Powder Report 53(12) (1998) 40



BIBLIOGRAFÍA.

- [34] L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T.D. Xiao, P.R. Strutt, "The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions" *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 1-8
- [35] *Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructure*, B.K. Kear, L.E. Cross, J. Keem, R.W. Siegel, F.A. Spaepen, K.C. Taylor, E.L. Thomas, K. Tu, National Materials Advisory Board, National Academy Press, Washington, USA (1989)
- [36] G. Skandan, M. Jain, T.E. Fischer, B.H. Kear, W.R. Rigney, R. Shropshire, S. Brunhouse, "On the Influence of Powder Feed Structure on Wear Properties of HVOF Sprayed WC-Co Hardcoatings" in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, Ohio, (2000) 971-976
- [37] J.M. Guilemany, J.M. de Paco, J. Nutting, J.R. Miguel. "Characterization of the W_2C Phase Formed During the HVOF Spraying of a WC+12Pct Co Powder". *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999) 1913-1921
- [38] D.A. Stewart, P.H. Shipway, D.G. McCartney, "Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders" *Acta Materiala* 48 (2000) 1593-1604
- [39] H. Liao, B. Normand, C. Coddet, "Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coating" *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) 235-242
- [40] B.R. Marple, J. Voyer, J.-F. Visón, C. Moreau, "Thermal spraying of nanostructured coatings" *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001) 418-423
- [41] P.H. Shipway, D.G. McCartney, T. Sudaprasert, "Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings" *Wear* 259 (2005) 820-827
- [42] C. Verdon, A. Karimi, J.L. Martin, "A study of HVOF thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures" *Materials Science and Engineering A* 246 (1998) 11-24



- [43] S. Bouaricha, B. Marple, "Phase structure-mechanical property relationships in HVOF sprayed WC-12Co Coatings", in Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application, 10–12 Mayo, Osaka, Japan, Ed. B.R. Marple and C. Moreau, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2004, ASM International, Ohio, USA (2004)
- [44] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, "Recent advances of superhard nanocomposite coatings; a review" Surface and Coatings Technology 167 (2003) 113-119
- [45] Y. Qiao, Y. Liu, T.E. Fischer, "Sliding and Abrasive Wear Resistance of Thermal-Sprayed WC-CO Coatings" Journal of Thermal Spray Technology 10 (1) (2001) 118-125
- [46] D.A. Stewart, P.H. Shipway, D.G. McCartney: "Abrasive Wear Behavior of Conventional and Nanocomposite HVOF-Sprayed WC-Co Coating" Wear 225-229 (1999) 789-798
- [47] C. Bartuli, T. Valente, F. Cipri, E. Bemporad, M. Tului, "A Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings", in Thermal Spray 2003, Advancing the Science and Applying the Technology, 5-8 Mayo Orlando, Florida, Ed. B.R. Marple and C. Moreau, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2003, Published by ASM International, Ohio, USA (2003)
- [48] K. Jia, T.E. Fischer, "Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides" Wear 203-204 (1997) 310-318
- [49] Q. Yang, T. Senda, A. Ohmori, "Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings" Wear 254 (2003) 23-34
- [50] Y. Qiao, T. Fischer, A. Dent, "The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC-Co coatings with very fine structures" Surface and Coatings Technology 172 (2003) 24-41



BIBLIOGRAFÍA.

- [51] K. Jia, T.E. Fischer, "Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides" *Wear* 200 (1996) 206-214
- [52] K. Jia, T.E. Fischer, "Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides" *Wear* 203-204 (1997) 310-318
- [53] Y. Qiao, Y. Liu, T.E. Fischer, "Sliding and abrasive wear resistance of thermal-sprayed WC-Co coatings" *Journal of. Thermal. Spray Technology* 10 (1) (2001) 118-125
- [54] B.R. Marple, R.S. Lima. "Process temperature-hardness-wear relationships for HVOF-sprayed nanostructured and conventional cermet coatings". in *Thermal Spray 2003, Advancing the Science and Applying the Technology*, 5-8 Mayo Orlando, Florida, Ed. B.R. Marple and C. Moreau, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2003, Published by ASM International, Ohio, USA (2003) 273-282
- [55] B.H. Kear, G. Skandan, R.K. Sadangi, "Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano-WC/Co hardcoatings" *Scripta Materiala* 44 (2001) 1703-1707
- [56] P.H. Shipway, L. Howell, "Microscale abrasion-corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings" *Wear* 258 (2005) 303-312
- [57] C. Godoy, M.M. Lima, M.M.R. Castro, J.C. Avelar-Batista, "Structural changes in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co coatings for improved corrosion resistance" *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 1-4
- [58] C. Monticelli, A. Frignani, F. Zucchi, "Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution" *Corrosion Science* 46 (2004) 1225-1237
- [59] J.M. Perry, A. Neville, T. Hodgkiess, "A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM)" *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (4) (2002) 536-541
- [60] *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, L. Pawlowski, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., UK (2008)



- [61] L. Pawlowski, "Quality improvement of coating by a pre-spray and post-spray process" *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (1) (1998) 3-6
- [62] B. Prayawara, H. Yara, Y. Miyagi, T. Fukushima "Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings" *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 234-241
- [63] T. Schnick, S. Tondou, P. Peyre, L. Pawlowski, Steinhäuser, B. Wielage, U. Hofmann, E. Bartnicki, "Laser shock processing of Al-SiC composite coatings" *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999) 296-300
- [64] J. Pina, A. Dias, J.L. Lebrun, "Study by X-Ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying" *Materials Science and Engineering A* 347 (2003) 21-31
- [65] J. Stokes, L. Looney, "Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits" *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 18-23
- [66] K.A. Khor, L.-G. Yu, S.H. Chan, P. Cheang, "Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)" *Journal of European Ceramic Society* 23 (2003) 1855-1863
- [67] K.A. Khor, L.-G. Yu, S.H. Chan, P. Cheang "Spark plasma sintering of plasma sprayed HA coatings" en *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002*, Essen, DVS Verlag, Düsseldorf, Alemania (2002) 1024-1028
- [68] T. Murakami, S. Sasaki, K. Ito, H. Inui, M. Tamaguchi, "Microstructure of Nb substrates coated with $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-al}_3\text{O}_3$ composite and B-doped Mo_5Si_3 layers by spark plasma sintering" *Intermetallics* 12 (2004) 749-754
- [69] H. Li, K.A. Khor, L.G. Yu, P. Cheang, "Microstructure modifications and phase transformation in plasma-sprayed WC-Co coatings following post-spray spark plasma sintering" *Surface and Coatings Technology* 194 (2005) 96-102
- [70] Y. Fu, A.W. Batchelor, H. Xing, Y. Gu, "Wear behaviour of laser-treated plasma-sprayed ZrO_2 coatings" *Wear* 210 (1997) 157-164



BIBLIOGRAFÍA.

- [71] V.S. Thompson, O.J. Whittermore, "Structural changes on reheating plasma-sprayed alumina" *Ceramic Bulletin* 47 (1968) 637-641
- [72] H.E. Eaton, R.C. Novak, "Sintering studies of plasma sprayed zirconia" *Surface and Coatings Technology* 32 (1987) 227-236
- [73] L. Pawlowski, A. Gross, R. McPherson, "Microstructure of plasma sprayed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ " *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3803-3808
- [74] F.Tang, J.M. Schoenung, "Local accumulation of thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal coatings with rough top-coat interfaces" *Scripta Materiala* 52 (2005) 905-909
- [75] M. Braguier, J. Béjat, R. Tueta, M. Verna, G. Aubin, C. Naturel, "Improvements of plasma spraying processes for hybrid microelectronics" en *Conference on Hybrid Microelectronics*, Canterbury, UK (1973) 15-37
- [76] M.C. Nestler, H.-J. Spies, K. Herrmann, K. Klement, M. Wewel, "Thermochemische Nachbehandlung von Spritzschichten, en *Termische Spritzkonferenz TS'96*, Vol 175, DVS Verlag, Düsseldorf, Alemania (1996)
- [77] T. Cosack, L. Pawlowski, S. Scheiderbanger, S. Sturlese, "Thermal barrier on turbine blades by plasma spraying with improved cooling" en *Proceeding of 37th ASME Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, Köln, Germany (1992)
- [78] S. Mathews, B. James, M. Hyland, "The role of microstructure in the mechanism of high velocity erosion of Cr_3C_2 -NiCr thermal spray coatings: Part 2- heat treated coatings" *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 1094-1100
- [79] J.M. Gillemany, J.M. Miguel, S. Vizcaino, C. Lorenzana, J. Delgado, J. Sanchez, "Role of heat treatments in the improvement of the sliding wear properties of Cr_3C_2 -NiCr coatings" *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 207-213
- [80] G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Barletta, "Heat treatments on the corrosion resistance of some HVOF-sprayed metal alloy coatings" *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4839-4847



- [81] T. Sundararajan, S. Kuroda, F. Abe, S. Sodeoka, "Effect of thermal cycling on the adhesive strength of Ni-Cr coatings" *Surface and Coatings Technology* 194 (2005) 290-299
- [82] R. Ahmed, H. Yu, V. Stoica, L. Edwards, J.R. Santisteban, "Neutron diffraction residual strain measurements in post-treated thermal spray cermet coatings" *Materials Science and Engineering A* 498 (2008) 191-202
- [83] H. Kuribayashi, K. Suganuma, Y. Miyamoto, M. Koizumi, "Effects on HIP treatment on plasma sprayed ceramic coating onto stainless steel" *Ceramic Bulletin* 51 (1986) 1031-1035
- [84] H.C. Chen, E. Pfender, J. Heberlein, "Structural changes in plasma-sprayed ZrO₂ after hot isostatic pressing" *Thin Solid Films* 293 (1997) 227-235
- [85] K.A. Khor, C.S. Yip, P. Cheang "Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti6Al4V/hydroxyapatite composite coatings" *Journal of Materials Processing Technology* 71 (1997) 280-287
- [86] C. Burman, T. Ericsson, I. Kvernes, Y. Lindblom, "Coatings with lenticular oxides preventing interdiffusion" *Surface and Coatings Technology* 32 (1987) 127-140
- [87] H.D. Steffens, R. Dammer, U. Fischer, "Post treatment on metal composites by hot isostatic pressing" *Surface Engineering* 4 (1998) 38-42
- [88] D.A. Stewart, P.H. Shipway, D.G. McCartney, "Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings" *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 13-24
- [89] S Stewart, R. Ahmed, "Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12%Co coatings" *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 204-216
- [90] Sh. Khameneh Asl, M. Heydarzadeh Sohi, K. Hokamoto, M. Uemura, "Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC-Co coatings fabricated by detonation gun spaying with post heat treatment" *Wear* 260 (2006) 1203-1208



- [91] J. Pina, A. Dias, J.L. Lebrun, "Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying" *Materials Science and Engineering A* 347 (2003) 21-31
- [92] C.J Li, A. Ohmori, Y. Harad, "Formation of an amorphous phase in thermally sprayed WC-Co" *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (1996) 69-73
- [93] J. Netz, B. Kushner, A. Rotolico, "Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings" *Journal of Thermal Spray Technology* 1 (1992) 147-152
- [94] S.Y Parki, M.C. Kim, C.G.Park, "Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC-Co coatings fabricated by detonation gun spraying with post heat treatment" *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 894-897
- [95] J.H Kim, K.H. Baik, B.J. Seong, S.Y. Hwang, "Effects of post-spraying heat treatment on wear resistance of WC-Co nanocomposite coatings" *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 876-879
- [96] S Stewart, R. Ahmed, "Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12%Co coatings" *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 204-216
- [97] V. Stoica, R. Ahmed, M. Golsham, S. Tobe, "Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed thermal spray cermet coatings" *Journal of Thermal Spray Technology* 13(1) (2004) 93-107
- [98] V. Stoica, R.Ahmed, T. Itsukaichi, S. Tobe, "Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings" *Wear* 257 (2004) 1103-1124
- [99] H. Ito, R. Nakamura, M. Shiroyama, T. Susaki, "Post-treatment of plasma sprayed WC-Co coatings by hot isostatic pressing" in *Thermal Spray Research and Applications*, 20-25 Mayo, Long Beach, California, Proceedings of the 3rd National Thermal Spray Conference, Thomas F. Bernecki, ed., Published by ASM International, Ohio, USA, (1990) 20-25



- [100] L.G. Yu, K.A. Khor, H. Li, K.C. Pay, T.H. Yip, P. Cheang, "Restoring WC in plasma sprayed WC-Co coatings through spark plasma sintering (SPS)" *Surface and Coatings Technology* 182 (2004) 308-317
- [101] H. Li, K.A. Khor, L.G. Yu, P. Cheang "Microstructure modifications and phase transformation in plasma-sprayed WC-Co following post-spray spark plasma sintering" *Surface and Coatings Technology* 1194 (2005) 96-102
- [102] F.A. Calvo, A. Ureña, F. Molleda, J.M. Gómez de Salazar, A.J. Criado, "Contribución al estudio de la soldadura por difusión" *Revista de Soldadura* 16 (3) (1986) 113-124
- [103] C.L. Bauer, G.G. Lessmann, "Metal-joining methods" *Annual Review of Materials Science* 6 (1976) 361-387
- [104] *Diffusion Bonding* 2, S.B. Dunkerton, Proceedings 2nd International Conference on Diffusion Bonding, 1990, Cranfield (UK), Edited by D.J. Stephenson, Published by Elsevier Applied Science, London (1991) 1-12
- [105] *Diffusion Bonding as a Production Process*, S.A. Westgate, The Welding Institute Information Package Series, The Welding Institute, Londres (1990) 6-10
- [106] *Diffusion bonding of materials*, N.F. Kazakov, Pergamon Press, Moscow (1981)
- [107] *Diffusion in solids*, P. Shewmon, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale-Pennsylvania, USA (1989)
- [108] A. Ureña, *Soldadura por difusión de materiales heterogéneos. Soldadura en fase sólida*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1987)
- [109] *Superplasticity*, P.G. Partridge, AGARD Lecture Series N° 168, Madrid (1989)
- [110] *Superplasticity in crystalline solids* J. Pilling, N. Rydley, the Institute of Metals, Londres (1989)
- [111] *Difusión en metales*, B.S. Bokshtein, Editorial MIR (1980)



BIBLIOGRAFÍA.

- [112] W.H. King, W.A. Owczarski, "Diffusion welding of commercially pure titanium" *Welding Journal Research Supplement* 46 (1967) 289-298
- [113] C.H. Hamilton, "Titanium science and technology", *Proceedings of the 2nd International conference*, Vol. 1, Edited by R.I. Jaffee, H.M. Burtle, Plenum Press, New York, (1973)
- [114] G. Garmon, N.E. Paton, A.S. Argon, "Attainment of full interfacial contact during diffusion bonding" *Metallurgical Transactions A* 6 (1975) 1269-1279
- [115] B. Derby, E.R. Wallach, "Theoretical model of diffusion bonding" *Metal Science* 16 (1982) 49-56
- [116] J. Pilling, "The kinetics of isostatic diffusion bonding in superplastic materials" *Materials Science and Engineering* 100 (1988) 137-144
- [117] Z.X. Guo, N. Rydley, "Modelling of diffusion bonding of metals" *Materials Science and Technology* 3 (11) (1987) 945-953
- [118] A. Hill, E.R. Wallach, "Modelling solid-state diffusion bonding" *Acta Metallurgica* 37(9) (1989) 2425-2437
- [119] V.I. Grigor'evskii, V.K. Akini, "Kinetics of formation of the joint in diffusion bonding titanium alloys" *Welding International* 1 (2) (1987) 178-179
- [120] D.J. Allen, A.A.L. White, "The joining of metals: practice and performance" *Proceedings of Spring Residential Conference University of Warwick (UK)*, April 1981, Edited by The Institution of Metallurgists, Londres (1982) 96-193
- [121] B. Derby, E.R. Wallach, "The joining of metals: practice and performance" *Proc. Spring residential conference university of Warwick (UK)*, April 1981, Edited by The Institution of Metallurgists, Londres (1982) 89-95
- [122] B. Derby, E.R. Wallach, "Diffusion bonding: development of theoretical model" *Metal Science* 18 (9) (1984) 427-431
- [123] I-W. Chen, A.S. Argon, "Diffusive growth of grain-boundary cavities" *Acta Metallurgica* 29 (10) (1981) 1759-1768



- [124] N. Orhan, M. Aksoy, M. Eroglu, "A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys" *Materials Science and Engineering A* 271 (1999) 458-468
- [125] S.-X. Li, S.-T. Tu, F.-Z. Xuan, "A probabilistic model for prediction of bonding time in diffusion bonding" *Materials Science and Engineering A* 407 (2005) 250-255
- [126] B.S. Bokstein, V.S. Gostomelskii, V.A. Ivanov, A.L. Petelin, S.A. Petelin, "Kinetics of diffusion pores dissolving at intercrystalline boundary under co-influence of compressive stresses and capillary forces" *Materials Letters* 39 (1999) 77-79
- [127] *Physics of Sintering*, Ya.E. Geguzin, Nauka, Moscow (1984)
- [128] S.H. Lu, J.B. Yun, "Theoretical model of the transformation superplastic diffusion of eutectoid steel" *Journal of Materials Processing Technology* 129 (2002) 458-462
- [129] M. Kajihara, "Chemical driving force for diffusion-induced recrystallization or diffusion-induced grain boundary migration in a binary system consisting of non-volatile elements" *Scripta Materiala* 54 (2006) 1767-1772
- [130] FR2670 147 (A1) *Method for the dynamic diffusion welding of steel and device for the implementation of the method* Martine Hourcade, Patrice Lefrancois, Bernard Criqui, Thierry Deverse.
- [131] A.A. Shirzadi, E.R. Wallach "Temperature gradient transient liquid phase diffusion bonding: a new method for joining advanced materials" *Science and Technology of Welding and Joining*. 2 (3) (1997) 89-94
- [132] J.G. Carrión Martín "Caracterización de la soldadura por difusión a baja temperatura de la aleación Ti6Al4V de calidad superplástica" Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1992)
- [133] J. Quiñones Diez "Soldadura por difusión de la aleación Al-Li (AA 8090)" Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1994)
- [134] P. Lefrancois, M. Kergoat, B. Criqui, M. Hourcade "A few seconds solid state bonding of a 0.27 carbon, chromium/molybdenum steel (27CD4)" *Mémoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Métallurgie* 89(1) (1992) 28-37



BIBLIOGRAFÍA.

- [135] G. LePage, M. Hourcade, B. Criqui “Comportement mécanique d’assemblages en acier 27CD4 et 100C6 soudés rapidement par soudage-diffusion-dynamique” *Journal de Physique IV* 3 (1993) 1073-1076
- [136] M. Menéndez, “Soldadura por difusión dinámica del acero A.S.T.M. 1045”, Tesina, Universidad Complutense de Madrid (1999)
- [137] J. Bessa E Silva “Soldadura por difusão dinamica de aços de construção ao carbono”, Proyecto fin de carrera. Universidade do Porto (1998)
- [138] J.A. Martins Mota de Almeida “Modelação numérica do processo de soldadura por difusão”, Tesis de Máster, Universidade do Porto (2008)
- [139] A.K. Vasudevan, K. Sadananda “Analysis of fatigue crack growth under compression-compression loading” *Internacional Journal of Fatigue* 23 (2001) S365-S374
- [140] *Mechanical Metallurgy*, G.E. Dieter, McGraw Hill, London (2001)
- [141] Zhi'an Yang, Zhirui Wang “Cyclic creep and cyclic deformation of high-strength spring steels and the evaluation of the sag effect: Part 1. Cyclic plastic deformation behaviour” *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 1687-1698
- [142] A. Salwén “A new model for diffusional growth with non-equilibrium interface conditions” *Metallurgical and Materials Transactions A* 24 (1993) 1507-1516
- [143] W.Z. Zhuang, G.R. Halford “Investigation of residual stress relaxation under cyclic load” *International Journal of Fatigue* 23 (2001) S31-S37
- [144] Y. Takahashi, K. Uesugi, “Stress induced diffusion along adhesional contact interfaces” *Acta Materiala* 51 (2003) 2219-2234
- [145] H.I. Aaronson “Atomic mechanisms of diffusional nucleation and growth and comparisons with their counterparts in shear transformations” *Metallurgical and Materials Transactions A* 24 (1993) 241-276



- [146] *The solid phase welding of metals*. R.F. Tylecote, Eduard Arnold publishers Ltd. London (1968)
- [147] K. Nishiguchi, Y. Takahashi. *Journal of Japan Welding Soc.*4 (1986) 586, K. Nishiguchi, Y. Takahashi, Annual Meeting of IIW, Tokio, (1986), 12-19
- [148] K. Nishiguchi, Y. Takahashi, K. Takahashi “Transient behaviour of interface-diffusion in solid state bonding and the enhancement-effect” *Quarterly Journal of Japan Welding Society* 4(3) (1986) 586-592
- [149] K. Nishiguchi, Y. Takahashi, Annual Meeting of IIW, Tokio, (1986) Doc. N° I-851-86/0E.
- [150] D.B. Williams, E.P. Butler, “Grain Boundary discontinuous precipitation reactions” *International Metals Review* 3 (1981) 153-183
- [151] N.L. Peterson, “Grain-boundary diffusion in metals” *International Metals Review* 28 (1983) 65-91
- [152] A.H. King, “Diffusion induced grain boundary migration” *International Materials Review* 32 (1987) 173-189
- [153] M. Menéndez, A. Ureña, J.M. Gómez de Salazar, “Propiedades mecánicas de uniones obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica en aceros de media aleación” *Revista de Metalurgia* 37 (2) (2001) 303-307
- [154] M.I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar, L. Matesanz, “Ni-Cu alloy for diffusion bonding cermet-steel in air” *Materials Letters* 63 (2009) 2142–2145
- [155] Y. Guo, J. Zhu, Z. He, P. Lian, Q. Wu “Diffusion bonding of Ti₃Al base alloy” *Journal of Materials Science Research* 12 (1996) 467-469
- [156] E.D. Weisert, G.W. Stadler, “Fabricating titanium parts with SPF/DB process”, *Metal Progress* 111 (3) (1977) 32-37
- [157] G.V. Alm, “Diffusion bonding methods and application. Part II: Techniques” *Adhesive Age* 13 (8) (1970) 33-37



BIBLIOGRAFÍA.

- [158] E. Zimmermann, J. Unangst, J. Reglin., S. Kohler “Diffusion welding a joining technology for various metals, high precision and strength and optical application”. *Joining Ceramics, Glass and Metals* 184 (1997) 215-217
- [159] J.M. Gómez de Salazar, J.M. Guilemany, M.I. Barrena, J.R. Miguel, S. Dosta, L. Matesanz, “Estudio de las superficies de fractura de uniones obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica de aceros SAE 1045/WC-Co (depositado por HVOF)”, *Anales de Mecánica de la Fractura* 23 (2) (2006) 359-363
- [160] J.M. Gómez de Salazar, J.M. Guilemany, M.I. Barrena, S. Dosta, R. Álvarez del Manzano, L. Matesanz, “Soldadura por difusión dinámica de aceros de alto límite elástico y recubrimientos WC-Co obtenidos por proyección térmica (HVOF)” en 6ª Conferencia Europea Sobre Tecnologías de Soldeo, Unión y Corte. 16^{as} Jornadas Técnicas de Soldadura (2006) 499-508.
- [161] J.M. Gómez de Salazar, J.M. Guilemany, M.I. Barrena, J.R. Miguel, S. Dosta, L. Matesanz, “Study of dynamic diffusion bonding of 90MnCrV8 high strength steel coated with WC-Co obtained by HVOF thermal spray” en *Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference*, Seattle, Washington, USA.
- [162] J.W. Schultze, V. Tsakova “Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems” *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3605-3627
- [163] M.M. Lorehgel, A. Moehring, M. Pilaski, “Capillary based droplet cells: limits and new aspects” *Electrochimica Acta* 47 (2002) 137-141
- [164] T. Suter, H. Böhni, “Microelectrodes for corrosion studies in Microsystems” *Electrochimica Acta* 47 (2001) 191-199
- [165] N. Birbilis, B.N. Padgett, R.G. Buchheit, “Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for adquisition of microcell impedance data” *Electrochimica Acta* 50 (2205) 3536-3544
- [166] J.B. Jorcin, H. Krawiec, N. Pébère, V. Vignal, “Comparision of local electrochemical impedance measurements derived from bi-electrode and microcapillary techniques” *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5775-5781



- [167] A. Vogel, J.W. Shultze, "A new microcell for electrochemical surface análisis and reactions" *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3751-3759,
- [168] J.W. Schultze, A. Bressel, "Principles of electrochemical micro- and nano-system technologies" *Electrochimica Acta* 47 (2001) 3-21
- [169] H. Böhni, T. Suter, F. Assi, "Microelectrochemical techniques for studies of localised processes on metal surfaces in the nanometer range" *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 80-86
- [170] T. Suter, H. Böhni, "A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steel" *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3275
- [171] H. Böhni, T. Suter, F. Assi, "Microelectrochemical techniques for studies of localised processes on metal surfaces in the nanometer range" *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 80-86
- [172] L.A. Rocha, E. Ariza, A.M. Costa, F.J. Oliveira, R. Ferreira, "Electrochemical behaviour of Ti/Al₂O₃ interfaces produced by diffusion bonding" *Materials Research*. 6 (4) (2003) 439-444
- [173] H. Böhni, T. Suter, A. Shreyer, "Micro- and nanotechniques to study localized corrosion" *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1361-1368
- [174] A.W. Hassel, M.M. Lorehgel, "The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium" *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3327-3333
- [175] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, R. Oltra, "The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steel" *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4994-5001
- [176] M.M. Lorehgel, A. Moehring, M. Pilaski, "Capillary based droplet cells: limits and new aspects" *Electrochimica Acta* 47 (2002) 137-141



BIBLIOGRAFÍA.

- [177] T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni, R.C. Alkire, "Pit initiation on stainless steel in 1M NaCl with and without mechanical stress" *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) B174-B185
- [178] F. Andreatta, M.M. Lorehgel, H. Terryn, J.H.W. de Wit, "Electrochemical characterization of Aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using microcapillary cell" *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3239-3243
- [179] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, "Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 Aluminium alloys" *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2851-2862
- [180] K Fushimi, S Yamamoto, R Ozaki Hi Habazaki, "Cross-section corrosion-potential profiles of Aluminium-alloy brazing sheets observed by the flowing electrolyte scanning-droplet-cell technique" *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2529–2537
- [181] L. Reclaru, R. Lerf, P.-Y. Eschler, J.-M. Meyer, "Corrosion behaviour of a welded stainless-steel orthopedic implant" *Biomaterials* 22 (2001) 269-279
- [182] C. García, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martín, F. Martín, "Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell" *Corrosion Science* 50 (2008) 2390–2397
- [183] C.S. Paglia, M.C. Carroll, B.C. Pitts, T. Reynolds, R.G. Buchhe, "Strength, corrosion, and environmentally assisted cracking of a 7075-t6 friction stir weld" en *Tri-Service Corrosion Conference* January 2002 San Antonio (TX, USA) AMPTIAC Documento Número: AM025822
- [184] C. García, F. Martín, P. de Tiedra, Y. Blanco, M. López, "Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell" *Corrosion Science* 50 (2008) 1184–1194
- [185] Seung Hwan C. Park, Yutaka S. Sato, Hiroyuki Kokawa, Kazutaka Okamoto, Satoshi Hirano, Masahisa Inagaki "Corrosion resistance of friction stir welded 304 stainless steel" *Scripta Materiala* 51 (2) (2004) 101-105
- [186] Ficha técnica Aceros IMS, Int. S.A.



- [187] EN ISO 4948-1:1982 “Steels- Classification-Part 1: Classification of steels into unalloyed and alloy steels based on chemical composition”
- [188] EN ISO 4957-1:1999 “Tool Steels”
- [189] Chen Ji Chun, Hao Chuan Yong, Zhang Jin Song, “Interfacial microstructure and mechanical strength of ferritic stainless steel and silicated graphite joints bonded with Cu/Ni composite interlayers” *Scripta Materiala* 54 (2006) 553–557
- [190] Jiuchun Yan, Zhiwu Xu, Gaohui Wu, Shiqin Yang, “Interface structure and mechanical performance of TLP bonded joints of Al₂O₃p/6061Al composites using Cu/Ni composite interlayers” *Scripta Materiala* 51 (2004) 147–150
- [191] A. M. Glaeser, “The use of transient FGM interlayers for joining advanced ceramics” *Composites Part B* 28B (1997) 71-84
- [192] ASTM C-633-01 (2008) “Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings”
- [193] ASTM E-18-03 “Standard test methods for Rockwell hardness and Rockwell superficial hardness of metallic materials”
- [194] ASTM E-92-82 (2003) “Standard test methods for Vickers hardness of metallic materials”
- [195] ASTM E-140-02 “Standard conversion tables for metals relationship among Brinell hardness, Vickers hardness, Rockwell hardness, superficial hardness, Knoop hardness and Scleroscope hardness”
- [196] N.V. Luzginova, L. Zhao, J. Sietsma, “The cementite spheroidization process in high-carbon steels with different chromium contents” *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2008) 513-521
- [197] M. Maakeian, M.L. Lendinez, E. Kozeschnik, H.P. Brantner, H. Cerjak, “Effect of hot plastic deformation of austenite on the transformation characteristics of eutectoid carbon steel under fast heating and cooling conditions” *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007) 446-452



BIBLIOGRAFÍA.

- [198] B. Eghbali, A. Abdollah-zadeh, “Strain-induced transformation in low carbon microalloyed steel during hot compression testing” *Scripta Materiala* 54 (6) (2006) 1205-1209
- [199] Chengwu Zheng, Dianzhong Li, Shanping Lu, Yiyi Li, “On the ferrite refinement during dynamic strain-induced transformation: A cellular automation modelling” *Scripta Materiala* 58(10) (2008) 838-841
- [200] M.A.F. Oliveira, A.M. Jorge, O. Balancin, “Influence of strain induced nucleation on the kinetics of phase transformation in a forging steel Turing warm working” *Scripta Materiala* 50(8) (2004) 1157-1162
- [201] C.A.C. Imbert, H.J. McQueen, “Dynamic recrystallisation of D2 and W1 tool steels” *Materials Science and Technology* 16 (2000) 532-538
- [202] M. Maakeian, M.L. Lendinez, E. Kozeschnik, H.P. Brantner, H. Cerjak, “On the influence of hot straining of austenite in solid-state welding of high carbon steel” *Welding in the World – Research Supplement* 52(1-2) (2008) 100-106
- [203] H.K.D.H. Bhadeshia, “The bainite transformation: Unresolved issues” *Materials Science and Engineering A* 273-275 (1999) 58-66
- [204] P.H. Shipway, H.K.D.H. Bhadeshia, “Mechanical stabilisation of bainite” *Materials Science and Technology* 11(1995) 1116-1128
- [205] *Bainite in Steels*, H.K.D.H. Bhadeshia, second ed. The Institute of Materials, London, UK, (2001)
- [206] *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and their alloys*. J.R. Davis (Editor), ASM International (2001)
- [207] Moo Seong Kang, Soo-Kil Kim, Keeho Kim, Keeho Kim, Jae Jeon Kim, “The influence of thiourea on copper electrodeposition: adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation” *Thin Solid Films* 516 (2008) 3761-3766
- [208] V.S. Donepudi, Rajeev Venkatachalapathy, Peter O. Ozemayah, C.S. Johnson, Jai Prakash, “Electrodeposition of copper from sulphate electrolytes: Effects of thiourea



on resistivity and electrodeposition mechanism of copper” *Electrochemical and Solid State Letters* 4(2) (2001) C13-C16

[209] J. Schiøtz, “Strain-induced coarsening in nanocrystalline metals under cyclic deformation” *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 975-979

[210] C.A.C. Imbert, V.M. H.J. McQueen, “Dynamic recrystallisation of D2 and W1 tool steels” *Materials Science and Technology*, 16 (2000) 532-538

[211] D. Jandova, L.W. Meyer, B. Masek, Z.Novy, D.Kesner, P. Motycka, “The influence of thermo-mechanical processing on the microstructure of steel 20MoCrS4” *Materials Science and Engineering A* 349 (2003) 36-47

[212] R. Petrov, L. Kestens, Y. Houbaert, “Characterization of the microstructure and transformation behaviour of strained and nonstrained austenite in Nb–V-alloyed C–Mn steel” *Materials Characterization* 53 (2004) 51-61

[213] L.F. Porter, P.G.Rosenthal, “Effect of applied tensile stress on phase transformations in steel” *Acta Metallurgica* 7 (1959) 504-514

[214] S. Denis, S. Sjöström, A. Simon, “Coupled temperature, stress, phase transformation calculation” *Metallurgical Materials Transactions A* 18 (1987) 1203-1212

[215] S. Denis, E. Gautier, S. Sjöström, A. Simon, "Influence of stresses on the kinetics of pearlitic transformation during continuous cooling". *Acta Metallurgica* 35 (7) (1987) 1621-1632

[216] S.B. Singh, H.K.D.H. Bhadeshia, “Topology of grain deformation” *Materials Science and Technology* 14 (1998) 832-834

[217] M. Maakeian, M.L. Lendinez, E. Kozeschnik, H.P. Brantner, H. Cerjak “Effect of hot plastic deformation of austenite on the transformation characteristics of eutectoid carbon steel under Fast heating and cooling conditions” *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007) 446-452



BIBLIOGRAFÍA.

- [218] J. Bratberg, K. Frisk, “An experimental and theoretical analysis of the phase equilibria in the Fe-Cr-V-C system” *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004) 3649-3663
- [219] K. Kasaba, T. Sano, S. Kudo, T. Shoji, K. Katagiri, T. Sato, “Fatigue crack growth under compressive loading” *Journal of Nuclear Materials* 250-263 (1998) 2059-2063
- [220] A.K. Vasudevan, K. Sadananda, “Analysis of fatigue crack growth under compression-compression loading” *International Journal of Fatigue* 23 (2001) S365-S374
- [221] *Corrosion and Corrosion Control*, R.W. Revie, H.H. Uhlig, John Wiley & Sons. Inc. 4th ed. (2008) New Jersey
- [222] V.A. Alves, A.M. Chiorcea Paquim, A. Cavaleiro, C.M.A. Brett, “The nanostructure and microstructure of steels: Electrochemical Tafel behaviour and atomic force microscopy” *Corrosion Science* 47 (2005) 2871-2882
- [223] M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, “Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7” *Surface and Coatings Technology* 202 (19) (2008) 4746-4757



**Universidad
Complutense
Madrid**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica